

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SEME YOUSSEF REDA

**CONTROLE DA QUALIDADE DO BIODIESEL POR TÉCNICAS ANALÍTICAS
AVANÇADAS**

CURITIBA

2010

SEME YOUSSEF REDA

**CONTROLE DA QUALIDADE DO BIODIESEL POR TÉCNICAS ANALÍTICAS
AVANÇADAS**

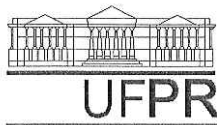
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, área de concentração: Agroindústria e Biocombustíveis, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Processos Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Renato João Sossela de
Freitas

Co-orientador: Prof. Dr. Bill Jorge Costa

CURITIBA

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Curso de Doutorado em Processos
Biotecnológicos

Aos trinta e um dias do mês de agosto de 2010, no Salão Nobre do Setor de Tecnologia do Prédio da Administração do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, foi instalada pelo Prof Dr Carlos Ricardo Soccol, Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, a banca examinadora para a Sexagésima Quinta Defesa de Tese de Doutorado, Área de Concentração: Agroindústria e Biocombustíveis. Estiveram presentes no Ato, além do Coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes.

A Banca Examinadora, atendendo determinação do colegiado do Curso de Doutorado em Processos Biotecnológicos, ficou constituída pelos Professores Doutores Fauze Jacó Anaissi (UNICENTRO), Emerson Martim (PUCPR), Pedro Ramos da Costa Neto (UTFPR), Marcelo Real Prado (UTFPR), e Renato João Sossela de Freitas (UFPR - orientador da tese).

Às 9h00, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Seme Youssef Reda** a fazer a apresentação da Tese intitulada: "**Controle de Qualidade de Biodiesel por Técnicas Analíticas Avançadas**". Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.


Tendo em vista a tese e a arguição, a banca composta pelos professores Dr Fauze Jacó Anaissi, Dr Emerson Martim, Dr Pedro Ramos da Costa Neto, Dr Marcelo Real Prado, e Dr Renato João Sossela de Freitas declarou o candidato aprovado (de acordo com a determinação dos Artigos 32/33/34/35 da Resolução 13/96 de 23.07.96).

Curitiba, 31 de agosto de 2010


Prof Dr Fauze Jacó Anaissi


Prof Dr Pedro Ramos da Costa Neto


Prof Dr Marcelo Real Prado


Prof Dr Renato João Sossela de Freitas


Prof Dr Emerson Martim

Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Curso de Doutorado em Processos
Biotecnológicos

A Deus, criador e senhor de todas as coisas. Sem
Ele nada disso teria sentido e nem valido a pena.

Aos meus filhos, João Victor e Nathália Helena
Que em sua inocência de criança, foram o
motivo para eu realizar esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Sossela pela sua dedicação, paciência e grande sabedoria na orientação desse trabalho. Seu exemplo de cordialidade e disponibilidade foi um ensinamento a parte que levo comigo.

Ao Prof. Dr. Bill Costa pela sua disponibilidade, dedicação e generosidade na co-orientação desse trabalho. Sua forma sempre cortês e grande habilidade foram para mim um exemplo a ser seguido.

Ao Prof. Dr. Fauze Anaissi por sua colaboração nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Soccol pela chance que me deu em fazer parte do programa de pós-graduação.

À Profa. Dra. Luciana Vandenberghe por sua compreensão e apoio sempre nas horas mais difíceis.

À Celina Jarletti por sua disponibilidade e assessoria na orientação dos trâmites formais no decorrer do curso.

A Júlio César Darú pelo seu apoio desde o início. Não há como agradecer adequadamente com palavras sua amizade e disponibilidade. A ele e sua família, muito obrigado.

Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y mais Z.
O trabalho é X; Y é o lazer; e Z é manter a boca fechada.

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo analisar amostras de biodiesel obtidas por rota etílica, por meio de ressonância magnética nuclear e por análise térmica e assim testar estas ferramentas em no controle da qualidade do biodiesel. Foram preparadas amostras de biodiesel por rota etílica dos óleos vegetais de milho, algodão, soja, girassol, canola e também foi produzido biodiesel do óleo de semente de limão rosa, para comprovação da possibilidade de se obter uma fonte não convencional de energia. Também foi produzido biodiesel etílico de gordura de frango e de porco e, empregando-se a análise térmica, foi testado o antioxidante Isobutirato Acetato de Sacarose (SAIB) em duas amostras de biodiesel obtido de óleo de soja. O biodiesel etílico foi analisado por meio de curvas termo-analíticas TG/DTG, isotermas e condutivimetria, acrescido de 0, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg.kg^{-1} de antioxidante. Para a amostra de biodiesel metílico acrescido de 0, 500, 1000, 1500 e 2000 mg.kg^{-1} de SAIB foi testada por condutivimetria. Para agilizar os cálculos obtidos pelos novos modelos e obtidos por RMN foi escrito especialmente para esse trabalho um programa em Visual Basic 5.0 e que foi denominado JV.NH-1. Os resultados mostraram que foi possível se produzir biodiesel etílico de óleo da semente de limão rosa, uma matéria-prima exótica e fonte alternativa de óleo para a produção de biodiesel. A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H1) pode substituir técnicas analíticas tradicionais no controle da qualidade de amostras de biodiesel com precisão satisfatória. O novo modelo para o cálculo do índice de iodo, fundamentado na RMN-H1, de amostras de biodiesel obtidas por rota etílica, demonstrou boa correlação com a metodologia oficial, podendo ser uma alternativa no cálculo desse parâmetro. Os modelos criados a partir da RMN-H1 para os cálculos dos índices de acidez e saponificação, bem como a quantificação da concentração de glicerina livre no biodiesel, resultaram em valores equivalentes àqueles obtidos com metodologias tradicionais de bancada. O programa JV.NH-1 demonstrou ser uma ferramenta útil para a execução dos cálculos em tela. As análises condutivimétricas efetuadas em amostras de biodiesel etílico e metílico de óleo de soja aditivadas com o antioxidante Isobutirato Acetato de Sacarose - SAIB, revelaram que este produto pode melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel mas neste estudo específico, não permitiu que as amostras estudadas atingissem o tempo mínimo de 6 horas estabelecido pela ANP para aquele parâmetro. As análises de TG/DTG para o biodiesel etílico de soja mostraram que a adição de 4.000 mg.kg^{-1} de antioxidante ao biodiesel proporcionou uma melhor resistência à oxidação e/ou à degradação térmica do biodiesel. O comportamento térmico do biodiesel etílico de soja puro, determinado através de AT mostrou que sua decomposição ocorre aproximadamente entre 178 e 330°C. A Ressonância Magnética Nuclear e a Análise Térmica demonstraram ser metodologias analíticas importantes usadas nas análises qualitativas e quantitativas de qualquer das amostras de biodiesel obtidas por rota etílica, tendo em vista sua rapidez e precisão em comparação com técnicas convencionais.

Palavras-chave: Biodiesel. Análise Quantitativa. RMN. Análise Térmica. SAIB.

ABSTRACT

This study aimed to analyze samples of biodiesel by ethylic route through nuclear magnetic resonance and thermal analysis, and thus test these tools in quality control of biodiesel. Samples were prepared by route ethylic biodiesel from vegetable oils of corn, cotton, soybean, sunflower, canola and biodiesel was also produced seed oil of Rangpur lime to prove the possibility of obtaining an unconventional source of energy. Was also produced biodiesel ethyl fat of chicken and pork. Using thermal analysis we tested the antioxidant Sucrose acetate isobutyrate (SAIB) in two samples of biodiesel produced from soybean oil. The ethylic biodiesel was analyzed by thermal analytical curves of TG/DTG, isothermal and conductivimetry techniques plus 0, 1000, 2000, 3000, 4000 and 5000 mg.kg⁻¹ antioxidant. For the methylic biodiesel sample plus 0, 500, 1000, 1500 and 2000 mg.kg⁻¹ was tested by conductivimetry. To expedite the calculations obtained by new models and obtained by NMR was written specifically for this work a program in Visual Basic 5.0 and was named JV.NH-1. The results showed that it was possible to produce biodiesel from seed oil ethyl Rangpur lime, an exotic raw materials and alternative source of oil for biodiesel production. The technique of hydrogen-nuclear magnetic resonance (1H-NMR) can replace traditional analytical techniques in quality control of biodiesel samples with satisfactory accuracy. The new model for calculating the iodine value, based on 1H-NMR in biodiesel nsamples by ethylic route, showed good correlation with the official methodology could be an alternative in the calculation of this parameter. The models created from the 1H-NMR to the calculations of the acidity and saponification index and quantification of the concentration of free glycerin in biodiesel sample resulting in amounts equivalent to those obtained with traditional methodologies bench. The program JV.NH-1 proved to be a useful tool for carrying out the calculations on screen. The conductimetric analysis performed on samples of ethylic and methylic biodiesel from soybean vegetable oil doped with antioxidant isobutyrate sucrose acetate - SAIB, revealed that this product can improve the oxidative stability of biodiesel but in this particular study did not allow the samples to reach the minimum time of six hours established by the ANP for that parameter. The analysis of TG/DTG for soybean biodiesel showed that the addition of 4,000 mg.kg⁻¹ antioxidant for biodiesel provided a better oxidation resistance and/or thermal degradation of biodiesel. The thermal behavior of pure soybean biodiesel, as measured by TA showed that its decomposition occurs approximately between 178 and 330°C. The NMR and thermal analysis proved to be important analytical methodologies used in qualitative and quantitative analysis of any samples of biodiesel by ethylic route, given its speed and accuracy in comparison with conventional techniques.

Key words: Biodiesel. Quantitative Analysis. NMR. Thermal Analysis. SAIB.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Processamento e purificação do biodiesel.....	25
Figura 2 –	Molécula de triacilglicerol, em que R ₁ , R ₂ e R ₃ são cadeias hidrocarbonadas de ácidos graxos.....	25
Figura 3 –	Equação da reação de transesterificação.....	26
Figura 4 –	Equação da reação de transesterificação em etapas.....	26
Figura 5 –	Fórmula estrutural da molécula de SAIB.....	47
Figura 6 –	Espectro de RMN de hidrogênio de gordura de porco.....	52
Figura 7 –	Espectro de RMN de hidrogênio de óleo de canola.....	52
Figura 8 –	Espectro RMN de hidrogênio genérico de um óleo vegetal.....	53
Figura 9 –	Formato geral do programa JV.NH-1.....	54
Figura 10 –	Espectro integrado do biodiesel de soja (amostra 1).....	55
Figura 11 –	Correlação linear entre o método da AOCS e por RMN-H1 na determinação do índice de iodo.....	62
Figura 12 –	Espectro integrado do etil-éster do ácido esteárico.....	64
Figura 13 –	Espectro do biodiesel etílico.....	66
Figura 14 –	Espectro integrado do biodiesel de semente de limão rosa.....	69
Figura 15 –	Curva de indução obtida para o biodiesel etílico de soja sem a adição de SAIB.....	74
Figura 16 –	Curva de indução obtida para o biodiesel etílico de soja com adição de 4.000 mg.kg ⁻¹ de SAIB.....	74
Figura 17 –	Curva de indução obtida para o biodiesel metílico de soja sem a adição de SAIB.....	76
Figura 18 –	Curva de indução obtida para o biodiesel metílico de soja a adição de 1.500 mg.kg ⁻¹ de SAIB.....	76
Figura 19 –	Curva TG/DTG para o biodiesel etílico de óleo de soja.....	77
Figura 20 –	Curvas TG para amostras de biodiesel sem e com aditivção de SAIB.....	78
Figura 21 –	Curvas DTG para amostras de biodiesel sem e com aditivção de SAIB...	79
Figura 22 –	Curva TG da isoterma do biodiesel de soja.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção de resíduo de gordura animal em comparação com a produção de óleo vegetal comestível nos Estados Unidos.....	20
Tabela 2 -	Especificação do biodiesel.....	28
Tabela 3 -	Especificações do biodiesel segundo EUROPA - EN 14214.....	29
Tabela 4 -	Especificações do biodiesel segundo EUA – ASTM 6751.....	30
Tabela 5 -	Características físico-químicas das amostras de biodiesel produzidas para os ensaios de estabilidade à oxidação.....	48
Tabela 6 -	Condições experimentais adotadas nos ensaios de estabilidade à oxidação biodiesel através de condutivimetria (Rancimat).....	49
Tabela 7 -	Condições experimentais adotadas nos ensaios de estabilidade à oxidação biodiesel metílico através de condutivimetria (Rancimat).....	49
Tabela 8 -	Análises físico-químicas das amostras de óleo vegetal e de gordura animal utilizados, calculadas pelo programa PROTEUS RMN H1.....	51
Tabela 9 -	Comparação do índice de iodo pelo método tradicional preconizado pela AOCS e por RMN de hidrogênio. Peso molecular (PM) e concentração de etil-ésteres (%EE) obtidos por RMN em amostras de biodiesel de diferentes origens.....	60
Tabela 10 -	Desvio padrão relativo dos valores entre o índice de iodo pelo método oficial e por RMN de hidrogênio.....	61
Tabela 11 -	Determinação de glicerina livre (GL) pelo método oficial e por RMN-H1 e coeficiente de variação entre os dois métodos.....	67
Tabela 12 -	Determinação do Índice de Acidez pelo Método Oficial e por RMN de hidrogênio.....	70
Tabela 13 -	Determinação do índice de saponificação pelo método oficial e por RMN de hidrogênio.....	72
Tabela 14 -	Resultados de estabilidade à oxidação executados no Rancimat 743.....	73
Tabela 15 -	Resultados de estabilidade à oxidação do biodiesel metílico executados no Rancimat 743.....	75
Tabela 16 -	Dados obtidos das curvas DTG através do <i>software</i> Origin.....	79
Tabela 17 -	Perda de massa em porcentagem no final da isoterma de 6 horas.....	81

LISTA DE SIGLAS

ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	- American Oil Chemists' Society
ASTM	- American Society of Testing and Materials
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- Análise Térmica Diferencial
DTG	- Termogravimetria Derivada
FID	- Decaimento de Indução Livre
FT	- Transformada de Fourier
GEEs	- Gases do Efeito Estufa
GL	- Glicerina Livre
IA	- Índice de Acidez
II	- Índice de Iodo
IS	- Índice de Saponificação
IPEA	- Instituto de Planejamento e Economia Agrícola
MHz	- Megahertz
PCS	- Poder Calorífico Superior
PPM	- Peso Molecular Médio
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
SLR	- Semente de Limão Rosa
SAIB	- Isobutirato Acetato de Sacarose
TA	- Análise Térmica
TG	- Análise Termogravimétrica
TMS	- Tetrametilsilano
UV	- Espectroscopia no Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	16
1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	Matriz energética atual e o meio ambiente	17
2.2	Biocombustíveis líquidos alternativos	18
2.3	Indústria e gordura animal como fonte potencial de matéria-prima para o biodiesel	20
2.4	Subprodutos de gordura animal no processo produtivo	22
2.5	Indústria e produção de sucos cítricos como fonte de matéria-prima para o biodiesel	23
2.6	Impacto do biodiesel de gordura animal no ecossistema	23
2.7	Tecnologia de produção do biodiesel	24
2.8	Especificações do biodiesel	27
2.9	Análise do biodiesel por aplicação de técnicas não convencionais	31
2.10	Análise sobre as especificações técnicas do biodiesel	37
3	MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1	Coleta, preparo e extração do óleo de limão rosa	42
3.2	Óleos vegetais	42
3.3	Gordura animal	42
3.4	Determinação das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais	42
3.5	Obtenção dos ésteres etílicos por transesterificação dos óleos vegetais	43
3.6	Obtenção dos ésteres etílicos por transesterificação de gordura animal	44
3.7	Determinação quantitativa dos etil-ésteres produzidos	45
3.8	Análises físico-químicas do biodiesel	45
3.9	Determinação do teor de glicerina livre	45
3.10	Determinação do índice de saponificação	46
3.11	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio	46
3.12	Determinação da estabilidade à oxidação através de análise condutivimétrica (Rancimat)	46
3.13	Análise Térmica	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Caracterização dos óleos vegetais e gordura animal	51
4.2	Programa JV.NH-1	54
4.3	Cálculo do índice de iodo por RMN de hidrogênio	55
4.4	Determinação da concentração de glicerina livre por RMN de hidrogênio	63
4.5	Calculo do índice de acidez por RMN de hidrogênio	68
4.6	Cálculo do índice de saponificação por RMN de hidrogênio	71
4.7	Estudo da estabilidade à oxidação do biodiesel através do Rancimat	73
4.8	Resultados das análises térmicas efetuadas no biodiesel	77
4.9	Análise da Ação do Antioxidante SAIB por Isotherma	80
5	CONCLUSÃO	82
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

O processo de desenvolvimento econômico mundial, ligado inexoravelmente à demanda energética, está acelerando o ritmo de degradação ambiental, causado pela exploração não controlada de recursos naturais não renováveis, na busca por fontes de energia. Representada principalmente pela queima de combustíveis fósseis, a exploração desses recursos para suprir a matriz energética está trazendo sérios comprometimentos a todos os ecossistemas a curto e longo prazo. Logo, buscar outros sistemas energéticos eficientes de baixo impacto ambiental e renováveis é fator imperativo (RIGO, 2004).

A utilização de uma fonte de energia auto sustentável é uma preocupação mundial e é o foco de muitas pesquisas atualmente. Nesse sentido, o biodiesel tem algumas características importantes que são de interesse global como sua sustentabilidade através do seu ciclo de vida, emitindo muito menos GEEs (Gases do Efeito Estufa) do que os combustíveis convencionais, especificamente. Contudo, ainda falta ao biodiesel não competir com a produção de alimentos e contribuir de modo mais intrínseco para o desenvolvimento de comunidades locais.

Quando o biodiesel se tornar uma fonte alternativa de energia em escala mundial, ele deverá fornecer além de energia, igualmente proteção ao meio ambiente, pelo melhor aproveitamento de resíduos agroindustriais, redução do consumo de energia convencional e aumento do sequestro de carbono na forma de CO₂, uma vez que ao se utilizar o biodiesel como combustível para os motores do ciclo diesel é muito importante que no fim deixe-se de emitir toneladas de CO₂ na atmosfera, derivado da queima de combustíveis fósseis, contribuindo para a redução do efeito estufa (MOTHÉ; CORREIA; CAITANO, 2005; FELIZARDO et al., 2005).

A produção de biodiesel caracteriza-se pela utilização de uma fonte de óleo vegetal ou gordura animal, misturado a uma quantidade molar de álcool previamente estabelecida para deslocar a reação para a formação de produto, utilizando-se um catalisador, que pode ser alcalino ou ácido. A reação é denominada de transesterificação e produz alquil-ésteres de ácidos graxos, que constituem o biodiesel propriamente dito (ANP, 2004).

Embora na Europa se utilize álcool metílico (metanol) para a reação de transesterificação, no Brasil ainda não se observa esforços no sentido de se utilizar álcool etílico (etanol) para a produção de biodiesel. Visto ser o Brasil o maior produtor mundial de

bioetanol, o biodiesel produzido por rota etílica deve ser o foco das pesquisas nesse campo (DANTAS, 2006).

De outro lado, a geração de resíduos de gordura animal, muitas vezes lançados no meio ambiente, tem-se gerado uma incógnita de o que fazer com tais rejeitos. O Brasil sendo o maior produtor de carne bovina de corte do mundo e um dos principais produtores de carne de frango e carne suína, obriga-se a aproveitar eficientemente o rejeito da indústria de processamento de carne (CETESB, 2006).

Pode-se destacar a produção de farinha animal como uma das maneiras de aproveitamento do resíduo industrial de carne, porém é imperativo que o descarte de subprodutos da gordura animal seja aproveitado também como fonte alternativa de energia renovável. É o caminho que deve ser explorado eficientemente, onde a produção de biodiesel de gordura animal, proveniente de frigoríficos e demais setores da linha de processamento, tanto da carne de boi, quanto de frango e porco, deve ser otimizado (RIGO, 2004).

Os resíduos da indústria de sucos também são uma fonte que pode ser explorada para a produção de biocombustível, visto que as sementes de limão siciliano, principalmente, e também de limão rosa contêm uma quantidade importante de triacilgliceróis, que podem ser utilizados para a produção de biodiesel (CARNEIRO; REDA; CARNEIRO, 2005; REDA et al., 2005).

A industrialização de citros produz grandes quantidades de resíduos como cascas e sementes, em parte utilizados em ração animal ou fertilizantes, porém o custo de secagem e transporte é um fator economicamente limitante. A porção descartada no meio ambiente representa um problema ambiental crescente (OJEDA DE RODRIGUEZ et al., 1998; KOBORI; JORGE, 2003).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008), alguns parâmetros de qualidade devem ser investigados para que o biodiesel possa ser utilizado em motores a diesel.

Dentre esses parâmetros está o índice de acidez, importante na determinação da qualidade do biodiesel, cujo valor deve ser o menor possível para prevenir a corrosão do motor (AOCS, 1997).

O índice de iodo que revela o grau de insaturação do biodiesel produzido e que, quando alto, confere à amostra pouca proteção ao ataque termo-oxidativo resultante do trabalho do motor e também influencia em propriedades como a viscosidade, o ponto de

entupimento de filtro a frio (BIOAN, 2008). O teor de glicerina livre, um resíduo não desejável do processo de transesterificação é um co-produto que quando devidamente purificado tem alto valor agregado, mas que em concentrações superiores às preconizadas pela ANP pode obstruir o sistema de alimentação de combustível do motor, além do produto da sua transformação no motor, a acroleína, ser tóxica ao meio ambiente (DEMIRBAS, 2002). Logo, o cálculo desses parâmetros é de notória importância na caracterização da qualidade de qualquer amostra de biodiesel produzido (ROSILLO-CALLE, 1999). As metodologias analíticas oficiais em uso para a determinação de parâmetros, tais como o índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e glicerina livre utilizam reações químicas em bancada, por vezes trabalhosas e algumas complexas, exigindo rigor na aplicação da metodologia para não reduzir a precisão e a exatidão na obtenção dos resultados (RUPPEL; HALL, 2007).

1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação de técnicas analíticas não convencionais como a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN ^1H , a Análise Térmica - AT e a Análise Condutivimétrica na avaliação das características de amostras de biodiesel.

1.2 Objetivos específicos

- Obter e caracterizar amostras de diversos óleos vegetais e de gorduras animais;
- Preparar amostras de biodiesel a partir das matérias-primas selecionadas;
- Estudar a aplicação da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN ^1H na caracterização das amostras de biodiesel;
- Estudar a estabilidade à oxidação do biodiesel através de análise condutivimétrica e a melhoria de tal parâmetro através da adição do antioxidante Isobutirato Acetato de Sacarose (SAIB);
- Aplicar a técnica de AT no estudo do comportamento térmico do biodiesel, sem e com a aditivação com SAIB.
- Escrever um programa em Visual Basic 5.0 para automatizar os cálculos dos parâmetros físico-químicos de amostras de biodiesel etílico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Matriz energética atual e o meio ambiente

O aumento da demanda de energia mundial e a preocupação com a agressão ao meio ambiente fizeram o mundo todo se envolver na pesquisa e produção de combustíveis alternativos de fontes renováveis e que causam menor impacto ao meio ambiente (ABREU et al., 2003).

A primeira crise do petróleo vivida na década de 70 fez o mercado mundial de combustíveis sentir a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia. Entre 1983 e 1985, o aumento da produção do petróleo conduziu a uma acentuada queda do preço do produto no mercado internacional, conduzindo erroneamente muitos países, inclusive o Brasil, a suspender investimentos em projetos para produção de energias alternativas. No início do ano 2000, houve uma nova alta do petróleo no mercado internacional chegando no início de 2008 a mais de US\$ 100,00 o barril. Esse contexto fez ressurgir projetos de pesquisa de fontes de energias renováveis para suprir a matriz energética mundial por meio de técnicas mais avançadas, respeitando o meio ambiente (SILVA et al., 2009).

Há cerca de 100 anos, Rudolf Diesel já se preocupava com a possível demanda de combustíveis fósseis que seriam necessários para suprir a necessidade de energia e fez experiências com óleo vegetal em motores. Com a escassez do petróleo e o uso indiscriminado por décadas dos combustíveis fósseis, causando problemas sensíveis ao meio ambiente, como a chuva ácida e principalmente o efeito estufa, o descobrimento de combustíveis alternativos tem sido uma meta mundial (MA; HANNAB, 1999).

É amplamente reconhecido que a disponibilidade do petróleo e seus derivados no mercado mundial são finitos e a dependência excessiva em sua oferta traz sérios problemas sócio-econômicos e ambientais. A criação e a manutenção de programas voltados à investigação de fontes alternativas de energia renovável, visando a substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil, têm sido bastante priorizadas nestas últimas décadas sendo iniciativas de vital importância para as economias que se encontram em desenvolvimento (SAAD, 2005).

2.2 Biocombustíveis líquidos alternativos

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna começou com Rudolf Diesel, em 1900, utilizando óleo de amendoim. Razões de natureza econômica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis, visto que os combustíveis derivados do petróleo eram baratos e amplamente disponíveis.

Dentre as fontes adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, pode-se citar o biodiesel obtido da biomassa de oleaginosas, não só pelas suas propriedades, mas também por representar uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infraestrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (SAAD, 2005; JORDANOV, 2007). Em adição, o biodiesel é uma alternativa interessante por já ter demonstrado diminuir a emissão de CO₂, SO_x e de resíduos da queima de hidrocarbonetos durante o trabalho de motores de combustão interna do ciclo diesel, quando comparado ao consumo de combustíveis fósseis pelos mesmos motores (ABREU et al., 2003).

O Brasil consome anualmente cerca de 40 bilhões de litros de óleo diesel, enquanto que a produção de óleos vegetais é da ordem de 3,5 bilhões de litros. Convém ressaltar que grande parte destes óleos tem mercado garantido no setor alimentício. Dessa forma, não é conveniente criar um núcleo competitivo com a produção e consumo de alimentos. O ideal é que sejam tomadas iniciativas para aumentar a produção de oleaginosas, gerando emprego e renda no campo e que o uso de resíduos como matéria-prima para produção de biocombustíveis, como o biodiesel, seja estudado e estimulado.

Para o sucesso da incorporação do biodiesel na matriz energética nacional é necessário que ele esteja vinculado a vários fatores, como a oferta de matéria-prima, tanto em relação à quantidade necessária, quanto à possibilidade de uso de espécies regionais; o desenvolvimento de mercados para os subprodutos (ou derivados) de toda a cadeia produtiva; a possibilidade do uso de catalisadores nos veículos movidos a motores diesel; a resolução mundial de redução nas emissões de poluentes agressivos à camada de ozônio e a exportação de créditos de carbono relativos ao Protocolo de Kyoto (efeito estufa) (HKET, 1999).

Contudo, devido à característica do setor agropecuário brasileiro, onde a criação de animais para o abate é um dos setores mais rentáveis e desenvolvidos da economia nacional,

torna-se certo que além dos óleos vegetais *in natura*, a gordura animal obtida em matadouros também deve ser utilizada como matéria-prima para obtenção de biocombustível (biodiesel). Converter um resíduo, como a gordura animal, em biodiesel pode trazer benefícios ambientais como a não contaminação do solo e dos recursos hídricos decorrente de seu descarte indevido e a diminuição na emissão de gases poluidores, em atendimento ao protocolo de Kyoto. O biodiesel produzido a partir de gordura animal misturado com o diesel convencional pode reduzir a emissão de fumaça e de poluentes por automóveis com motores a diesel, como caminhões e máquinas agrícolas, principalmente. Na liberação de dióxido de nitrogênio se comparado ao biodiesel produzido a partir de óleos vegetais há uma redução de cerca de 5% a 10 % na emissão de NO_x na combustão do biodiesel de gordura animal, enquanto que no biodiesel de óleos vegetais há um aumento de 15% em média (HKET, 1999; PAO, 1999; TAO, 1999).

Em testes realizados em Styria, província da Áustria, o biodiesel de gordura animal emitiu 50% menos de CO_2 , quando comparado ao óleo diesel convencional, mantendo a mesma taxa de emissão que o biodiesel produzido a partir do óleo de girassol, além de apresentar um menor custo de produção. Estes dados mostram que os resíduos de gordura animal são viáveis para produção de biodiesel. No entanto, para realização de um empreendimento industrial, as viabilidades econômicas e técnicas da utilização de resíduos de gordura animal, provenientes de diversos estabelecimentos, precisam ser determinadas (FERRARI et al., 2005; JUNGMEIER; KÖNIGHOFER, 2005).

2.3 Indústria e a gordura animal como fonte potencial de matéria-prima para o biodiesel

Na Tabela 1 é mostrado a quantidade de resíduo de gordura animal comparada com a quantidade de óleo vegetal produzidos nos Estados Unidos, no ano de 2004.

Tabela 1- Produção de resíduo de gordura animal em comparação com a produção de óleo vegetal comestível nos Estados Unidos.

Produção de óleo vegetal	Bilhões de libras	Produção de gordura animal	Bilhões de libras
óleo de soja	18.340	sebo comestível	1.625
óleo de girassol	1.000	sebo não comestível	3.859
óleo de algodão	1.010	banha e gordura	1.306
óleo de milho	2.420	gordura amarela	2.633
		gordura de frango	2.215
Total	22.770	Total	11.638

Fonte: GERPEN (2005).

A quantidade de gordura animal produzida nos Estados Unidos, resultando em torno da metade de toda a quantidade de óleo vegetal comestível produzido em um ano inteiro, representando um produto importante na questão do reaproveitamento para não poluir o meio ambiente, em que, se toda a sobra da indústria frigorífica for aproveitada na obtenção de energia para a produção de biodiesel, o resíduo de gordura animal passa a ter um alto valor agregado.

- Produção de carne de gado

Segundo Bánkuti (1999), o mercado de carnes no Brasil contava com um número de cabeças de gado que chegava a 146 milhões, colocando o Brasil em primeiro lugar quanto ao número de cabeças de gado comercial no mundo; 1 milhão de pecuaristas de gado de corte ocupando 221 milhões de hectares; 742 indústrias de carne e derivados; 99 indústrias de armazenagem e 55 mil estabelecimentos no comércio varejista segundo levantamentos de 1993 do Conselho Nacional da Pecuária de Corte.

Contudo, o rebanho bovino brasileiro já estava em torno de 198,5 milhões de cabeças, em 2006, considerando que as maiores regiões produtoras estão no Centro-Oeste

(34,24%), seguidas pelo Sudeste (21,11%), Sul (15,27%), Nordeste (15,24%) e Norte, com 14,15% do rebanho nacional (CETESB, 2006).

- Produção de carne suína

O Brasil é o 4º produtor mundial de carne suína, atrás apenas de China, União Européia e Estados Unidos. Também é o 4º exportador mundial deste produto, sendo União Européia, Estados Unidos e Canadá os três primeiros. A produção brasileira de carne suína atingiu, em 2006, aproximadamente, 2,8 milhões de toneladas (cerca de 12 mil toneladas a mais do que 2005). Mesmo assim, o volume produzido ainda ficou abaixo da capacidade instalada, avaliada em 3,0 milhões de toneladas (ABIPECS, 2008).

- Produção de carne de frango

O Brasil é o segundo maior produtor de frangos de corte do mundo, movido pelas exportações e ao consumo interno. A crise internacional alterou o mercado de frango no início do ano de 2009, o que fez com que houvesse uma redução de alojamento de pintos no segundo trimestre. No segundo semestre este procedimento foi abandonado a ponto de outubro de 2009 ter tido o recorde de alojamento no Brasil (503 milhões de cabeças) e de o ano ter fechado com a mesma produção de 2008. Segundo estimativas, a produção de carne de frango em 2008 foi de 11,033 milhões de toneladas e a de 2009 teria alcançado 11,023 milhões de toneladas, o que mantém a produção estabilizada. Os pintos de corte teriam aumentado 2% e o alojamento de matrizes, caído 9%. O Brasil exportou em 2008, 3.436 milhões de toneladas. Para 2010 as perspectivas são de que a produção brasileira aumente 4% e as exportações 6,2%. (ICEPA, 2010).

O perfil gerencial da cadeia produtiva, a qualidade do produto, a forte inserção no mercado internacional e, principalmente, os preços mais competitivos de frango no varejo são os principais fatores para o consumo. O aumento do consumo de carne de frango é uma tendência mundial. A transformação de animais vivos em alimentos em grande escala leva o processamento de aves e seus subprodutos a grandes quantidades de resíduos, que são potencialmente tóxicos ao meio ambiente (ABIPECS, 2008).

A quantidade de resíduos tem aumentado devido às exigências dos consumidores por partes de frango, ao invés das carcaças inteiras. Sangue, penas, intestinos, cabeças, pés, pescoços, peles, gordura abdominal e coluna vertebral, entre outros, representam 50% a 60% do peso vivo dos frangos, sendo que a maioria é processada para ser reciclada como farinhas para rações para animais de interesse econômico. O reaproveitamento desses subprodutos é de extrema importância, contribuindo na redução do volume de rejeitos (PARENTE et al., 2009).

2.4 Subprodutos de gordura animal no processo produtivo

O abate de bovinos e suínos, assim como de outras espécies animais, é realizado para obtenção de carne e de seus derivados, destinados ao consumo humano. Assim, das operações de abate para obtenção de carne e derivados originam-se vários subprodutos e/ou resíduos que devem sofrer processamentos específicos: couros, sangue, ossos, gorduras, aparas de carne, tripas, etc. Normalmente, a finalidade do processamento e/ou da destinação dos resíduos ou dos subprodutos do abate é função de características locais ou regionais, como a existência ou a situação de mercado para os vários produtos resultantes e de logística adequada entre as operações. Por exemplo, o sangue pode ser vendido para processamento, visando a separação e uso ou comercialização de seus componentes (plasma, albumina, fibrina), mas também pode ser enviado para graxarias, para produção de farinha de sangue, usada normalmente na preparação de rações animais. De qualquer forma, processamentos e destinações adequadas devem ser dado a todos os subprodutos e resíduos do abate, em atendimento às leis e normas vigentes, sanitárias e ambientais (CETESB, 2006).

- Gordura de suínos para síntese de biodiesel

Segundo João; Oliveira (2007), o aproveitamento desta matéria graxa na produção de biodiesel é extremamente viável do ponto de vista econômico e ético em relação ao meio ambiente. Os referidos autores propuseram uma metodologia para o aproveitamento de gordura de porco dos abatedouros do Sul de Santa Catarina, em que foi analisado o teor de ácidos graxos livres nas gorduras de suínos. Os resultados obtidos de ácidos graxos livres na

gordura suína foi 1,16%, ficou abaixo do que preconiza a literatura para o teor de ácido graxo livre, que deve ser inferior a 3,00% para que ocorra uma conversão completa na produção do biodiesel (ZHENG; HANNA, 1996; NASCIMENTO; NETO; MAZZUCO, 2001).

2.5 Indústria e produção de sucos cítricos como fonte de matéria-prima para o biodiesel

Um dos citros mais importantes para indústria, depois da laranja, é o limão siciliano que, originário da China, adaptou-se muito bem ao Brasil. Os citros, geralmente usados na produção de sucos e chás, tornaram-se uma fonte importante de matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos alimentícios (GIANNUZZO et al., 2000).

As sementes secas dos citros sem o tegumento podem produzir cerca de 50% a 55% de óleo. Também podem ser extraídos produtos de valor agregado da casca e das folhas de frutas cítricas como óleos essenciais e óleos de sementes de citros (24,3% a 41,1% de rendimento), com propriedades físico-químicas e composição de ácidos graxos comparáveis aos óleos vegetais de oleaginosas (AJEWOLE; ADEYEYE, 1993; REDA et al., 2005).

O óleo de sementes de citros é composto basicamente por triacilgliceróis e em menor quantidade por ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, esteróis e matéria não-gordurosa como limonina e naringina (JUAN-QING; ZHENG-JU; FAN, 1988; FERNANDES et al., 2002).

2.6 Impacto do biodiesel de gordura animal no ecossistema

Hilber et al. (2006) estudaram os efeitos ecológicos da produção de biodiesel derivado de gordura animal, investigado e comparado com a produção de diesel e biodiesel de óleo vegetal de canola. Sete critérios foram avaliados:

1. Risco carcinogênico derivado de componentes do combustível, como o benzeno;
2. Matéria particulada;
3. Taxa de eutroficação do meio ambiente;
4. Destruição da camada de ozônio devido a oxidantes fotoquímicos (NO_x + combustão incompleta de combustíveis + UV solar, formando O_3 perto do solo);
5. Quantidade de matéria-prima consumida na produção;
6. Efeito estufa decorrente da emissão de gases (CO_2 , CH_4 , etc.);

7. Potencial para acidificação da chuva devido à emissão de gases provenientes da combustão, como o SO_2 .

Os resultados mostraram que a produção de biodiesel de gordura animal poderia significar que o balanço de dióxido de carbono é neutro para o biodiesel de gordura de animal, não tendo nenhuma contribuição para o efeito estufa. Com relação à emissão de matéria particulada e emissão de CO_2 na queima do biocombustível de gordura animal e de canola, é menor se comparado à queima do diesel. Os demais critérios avaliados tiveram variações mínimas em relação ao biodiesel de óleo de canola.

2.7 Tecnologia de produção do biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois. Esta reação é catalisada pelo uso de catalisadores alcalinos, como soda cáustica. O produto obtido apresenta-se contaminado por glicerol e por isso torna-se necessária sua purificação apropriada (Figura 1) (SANT'ANNA, 2003; KINNEY; CLEMENTE, 2005).

O biodiesel pode também ser produzido a partir de gorduras animais pelo mesmo processo de transesterificação ou alcoólise, onde o processo consiste na linearização do triacilglicerol (Figura 2) que constitui o óleo ou gordura pela sua reação com o etanol anidro, na presença de um catalisador (ácido ou básico) (Figura 3). Como co-produto da reação e a formação do glicerol, que também pode ser rentável como matéria-prima à indústria de cosméticos e de produção de adubo (Figura 4) (HU et al., 2004).

A reação acontece quando um mol de triacilglicerol é transesterificada com 3 moles de etanol, sob a ação de um catalisador, normalmente o KOH, produzindo 3 moles de ésteres de ácido graxo e 1 mol de glicerol (Figuras 3 e 4) (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1997; MA; HANNAB, 1999).

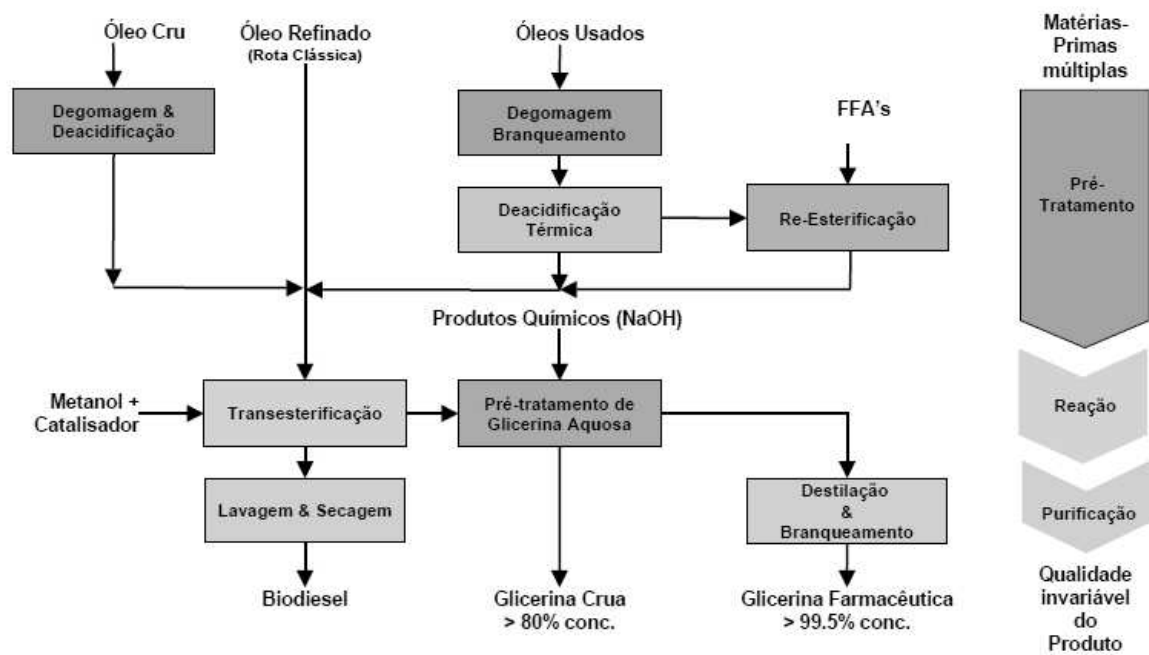


Figura 1 - Processamento e purificação do biodiesel.
Fonte: THURM, 2009.

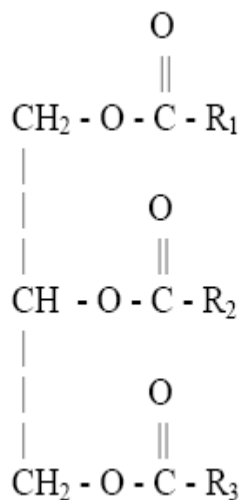


Figura 2 - Molécula de triacilglicerol, em que R_1 , R_2 e R_3 são cadeias hidrocarbonadas de ácidos graxos.
Fonte: Marques et al. (2008).

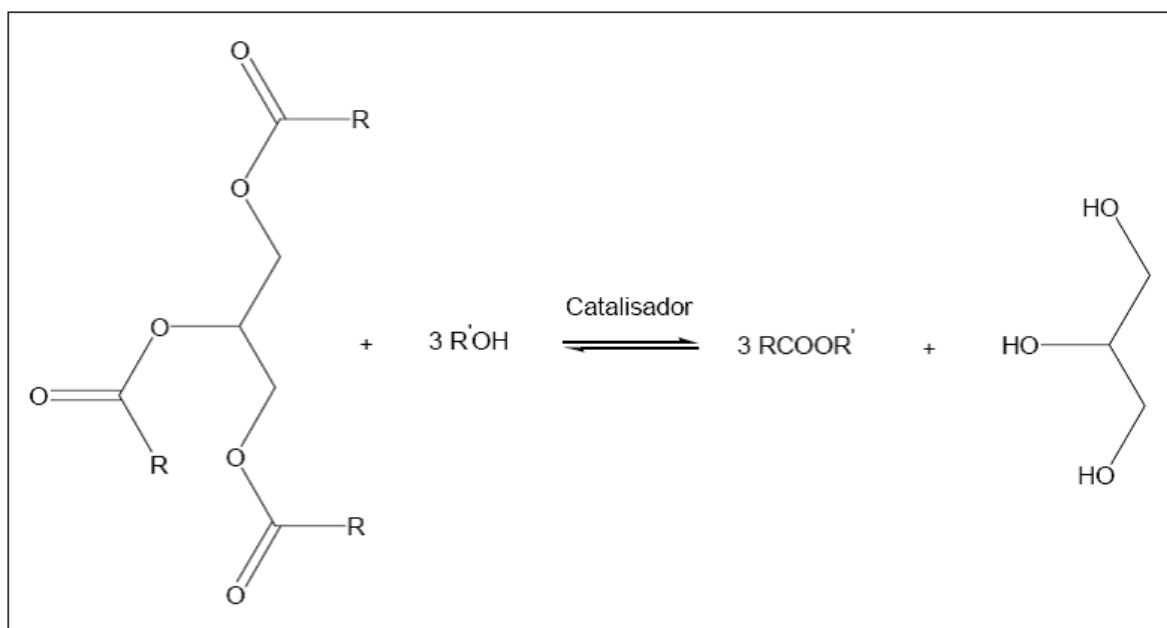


Figura 3 - Equação da reação de transesterificação.
Fonte: Marques et al.(2008).

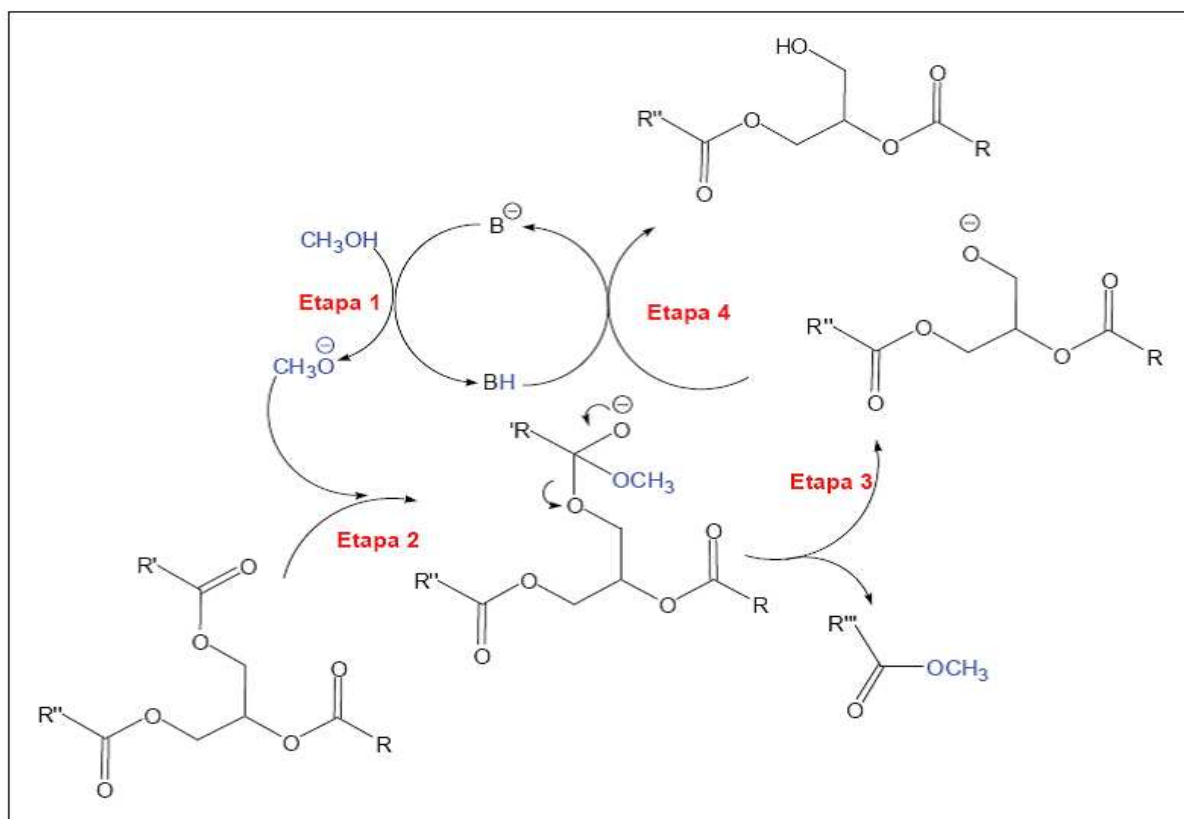


Figura 4 - Equação da reação de transesterificação em etapas.
Fonte: Marques et al.(2008).

2.8 Especificações do biodiesel

Um grande número de variáveis do processo de produção de biodiesel tornou fundamental à análise qualitativa das amostras. Uma alta pureza do biodiesel é imprescindível, pois os contaminantes presentes no produto final podem deteriorar o combustível, depositarem-se no motor e obstruir o filtro e o catalisador. Além disso, durante a estocagem do biodiesel, alguns problemas como a absorção de umidade e oxidação podem ocorrer, aumentando as possibilidades de impurezas presentes no combustível (WEN-TIEN; CHIH-CHUNG; CHING-WEI, 2005; KNOTH, 2006).

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008), determinou que a partir de três anos a contar da data de publicação da Lei 11.097/2008, o percentual mínimo de 2% de biodiesel deve ser adicionado ao diesel de petróleo, formando uma mistura denominada B2. Em oito anos este percentual deve aumentar para 5% resultando na mistura B5. A Resolução 42/2004 da ANP (Tabela 2) estabelece especificações que regulamentam o biodiesel puro (B100). Também são mostradas as especificações do biodiesel na Europa (Tabela 3) e nos Estados Unidos (Tabela 4).

Tabela 2 - Especificação do Biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	*LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m3	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EM ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm2/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160

* LII (1) – Límpido e isento de impurezas.

Fonte: ANP (2008).

Tabela 3 - Especificações do biodiesel segundo EUROPA - EN 14214.

Parâmetros	Limites	Parâmetros	Limites
Ponto de fulgor	Mínimo 101°C	Resíduo de carbono dos 10% finais da destilação	Máximo 10 mg/kg
Água	Máximo 500 mg/kg	Índice de acidez	Máximo 0,5 mg KOH/g
Viscosidade cinemática a 40°C	3,5-5,0 mm ² /s	Teor de metanol	Máximo 0,2%
Cinzas sulfatadas	Máximo 0,02%	Ácido linolênico metiléster	Máximo 12%
Enxofre total	Máximo 10 mg/kg	Massa específica a 15°C	860-900 kg/m ³
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,	1	Sódio + Potássio	Máximo 5,0 mg/kg
Número de cetano	Mínimo 51	Contaminação total	Máximo 24mg/kg
Glicerina livre	Máximo 0,02%	Glicerina total	Máximo 0,25%
Monoglicerídeos	Máximo 0,8%	Metiléster polinsaturado	Máximo 1,0%
Diglicerídeos	Máximo 0,2%	Estabilidade à oxidação a 110°C	Mínimo 6h
Triglicerídeos	Máximo 0,2%	Índice de iodo	Máximo 120
Fósforo	Máximo 10 mg/kg	Teor de éster	Mínimo 96,5%

Fonte: THURM (2009).

Tabela 4 - Especificações do biodiesel segundo EUA – ASTM 6751.

Parâmetros	Limites
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	1,9-6,0
Água e sedimentos (% volume)	Máximo 0,05
Destilação sob pressão reduzida, 90% do volume recuperado (°C)	Máximo 360°C
Resíduo de carbono dos 100% destilados (% massa)	Máximo 0,05
Cinzas sulfatadas (% massa)	Máximo 0,02
Ponto de fulgor (°C)	Mínimo 130
Enxofre total (%massa)	Máximo 0,0015 (S15) Máximo 0,05 (S500)
Fósforo (mg/kg)	Máximo 0,001
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	Máximo 3
Número de cetano	Mínimo 47
Índice de acidez (mg KOH/g)	Máximo 0,50
Glicerina livre (% massa)	Máximo 0,02
Glicerina total (% massa)	Máximo 0,24
Ponto de névoa (°C)	Anotar
Metanol (% massa)	Máximo 0,2
Cálcio + Magnésio (ppm)	Máximo 5
Estabilidade à oxidação (h)	Mínimo 3

Fonte: THURM (2009).

2.9 Análise do biodiesel por técnicas não convencionais.

- Análise Térmica

Análise Térmica é definida como: "Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura" (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). As técnicas termoanalíticas podem ser consideradas como um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo das reações químicas das substâncias devido ao fornecimento de muitas informações. Em outros métodos, as técnicas convencionais não têm sensibilidade suficiente para fornecer certas informações.

Na conceituação da terminologia sobre o uso de “método” ou “técnica”, diz-se que o método ou metodologia engloba a ferramenta analítica, seja cromatografia, análise térmica, etc., além de todas as condições experimentais do equipamento e os procedimentos para preparo da amostra, interpretação de resultados, etc., a técnica diz respeito à ferramenta de medição especificamente. Logo, a Termogravimetria Derivada (DTG) é a técnica analítica que reflete a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura da curva Termogravimétrica (TG).

TG ou TGA é a técnica capaz de auxiliar na visualização e esclarecimento dos eventos que ocorrem na curva TG. A área dos picos da curva DTG é proporcional ao total de massa perdida pela amostra, além de possibilitar a determinação da temperatura de pico, e as temperaturas inicial e final do processo (SILVA, 2005).

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido à mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de fase, desidratação, redução e outras reações químicas. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica que mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico,

conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). Dessa forma, a técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, metais, minerais, graxas, óleos, polímeros, madeiras e outros. Essa técnica também pode ser utilizada na área farmacêutica para determinar a estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea dos fármacos, além da determinação da pureza de materiais biológicos. A DTA e a DSC estão sendo utilizadas na indústria, especialmente na área de polímeros, metalurgia, geologia e cerâmicas, tendo como principal objetivo a identificação de materiais e, também, a estabilidade térmica e oxidativa (WENDHAUSEN; RODRIGUES; MARCHETTO, 2002).

- Ressonância Magnética Nuclear, 2005

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma poderosa e complexa ferramenta analítica, tendo em vista que nos últimos cinquenta anos tornou-se a principal técnica utilizada para a determinação das estruturas de compostos orgânicos. De todos os métodos espectroscópicos, a RMN é o único do qual se espera uma análise e interpretação completas de todo o espectro. Contudo, para se obter o sucesso na aplicação da RMN como ferramenta analítica é necessário o entendimento dos princípios físicos nos quais as metodologias analíticas são baseadas.

A RMN de hidrogênio é uma técnica sensível à densidade eletrônica e à população de hidrogênios. Os hidrogênios de um composto qualquer têm ambientes eletrônicos diversos e mostram diferentes deslocamentos químicos. Com isso, a intensidade do sinal no espectro é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênios. Logo, é possível obter-se a medida direta do grau de insaturação de um ácido graxo, de modo preciso, porque nesse caso, todos os hidrogênios olefínicos mostram deslocamento químico (δ) entre 5,40-5,26 ppm, em comparação com os hidrogênios metílicos, que constituem a parte saturada da molécula, mostrando deslocamento químico entre (δ) 0,50 e 1,00 ppm (a + b) (MANNINA; SOBOLEV; SEGRE, 2003).

No caso do biodiesel, o grupo $\text{-CH}_2\text{-}$ (em posição α em relação à carboxila) aparece nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos dos ácidos graxos (biodiesel), em que os sinais de dois duplos dubletes na região de δ 4,20-4,50 ppm relativos aos quatro hidrogênios dos dois grupos CH_2 terminais acoplam-se com o hidrogênio do carbono do meio (não simétrico) da cadeia do glicerol. E o sinal do quarteto em δ 4,20-4,45 ppm (relativo aos hidrogênios do grupo $\text{-OCH}_2\text{-}$) aparece única e exclusivamente nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos (SILVA, 2005).

Os diferentes sinais presentes no espectro de RMN de hidrogênio fornecem informação sobre o deslocamento químico, de valor qualitativo, relacionado aos diferentes ambientes dos átomos presentes na mostra analisada, podendo-se aplicar essas informações na análise em amostras de biodiesel para caracterizar a sua qualidade (KIM et al., 1999).

Essa técnica está relacionada aos níveis de energia do núcleo do H^1 que resulta quando a amostra é colocada no interior de um campo magnético externo. Cada núcleo de H^1 em ambiente diferente, blindado diferentemente pelo ambiente eletrônico, é afetado e afeta os núcleos vizinhos. Estas interações magnéticas causam pequenas modificações locais ao campo externo aplicado. O núcleo dos átomos de hidrogênio em diferentes ambientes mostra comportamentos químicos diferentes, pois apresenta energias diferentes. Essas separações no nível de energia podem ser medidas com muita precisão como frequências usando a transformada de Fourier, a qual monitora a resposta do núcleo após ele ter sido perturbado do seu equilíbrio por um pulso curto e intenso de radiação eletromagnética de radiofrequência. O espectro de RMN sendo uma série de sinais agudos, suas frequências podem ser relacionadas à natureza química dos átomos de hidrogênios (grupos metil, metilenos, etc.) e cujas intensidades são diretamente relacionadas ao número de hidrogênios que produzem o sinal. A amostra é preparada por dissolução de uma quantidade de biodiesel em solvente apropriado, em proporções específicas, usualmente 10 – 100 mg/mL de solvente em um tubo de 5 mm de diâmetro. Os solventes mais comuns usados são o clorofórmio deuterado, o tetracloreto de carbono e o dimetilsulfóxido ou metanol, todos na forma deuterada. O espectro é realizado normalmente a temperatura ambiente ou a temperatura controlada entre 20 e 30 °C. O tempo de análise varia entre 1,28 e 2,7 s. No espectro, átomos de hidrogênios sob o mesmo ambiente químico produzem sinais na mesma frequência. A posição do sinal de ressonância no espectro é chamada de deslocamento químico (δ). O deslocamento químico, a intensidade e a multiplicidade dos sinais contêm muitas informações úteis sobre cada tipo diferente de núcleo de H^1 na amostra. O deslocamento químico de um átomo ou grupos de átomos é medido em relação ao composto de referência, o tetrametilsilano (TMS). Esse composto é usualmente

adicionado à amostra numa concentração próxima a 0,03%. Os deslocamentos químicos são obtidos em partes por milhão (ppm) por dividir a diferença da frequência entre os sinais da amostra e o sinal do TMS (em hertz - Hz), pela frequência do equipamento em megahertz (MHz). Por esta razão, o deslocamento químico em ppm é independente da medida da força do campo, mas a separação em hertz de dois sinais com uma certa diferença de deslocamento químico, aumenta a linearidade com a força do campo (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998; KIM et al., 1999).

Na ressonância magnética nuclear (RMN), os núcleos atômicos contendo partículas subatômicas (prótons e nêutrons) desemparelhadas são ativos em RMN, como ${}^1\text{D}^2$, ${}^1\text{H}^1$, ${}^{13}\text{C}^{13}$, ${}^{15}\text{N}^{15}$, ${}^{17}\text{O}^{17}$. Sob a ação de um campo magnético constante (B_0), posicionado no eixo z das coordenadas girantes (x, y, z), os núcleons se comportam como micromagnetos (representáveis fisicamente por vetores) e se ordenam a favor e contra o campo magnético. A resultante é um alinhamento a favor do campo, responsável pelo experimento. O experimento consiste em perturbar o equilíbrio dos spins por ação de um pulso curto e intenso de radio frequência (Hz) fornecido por um gerador posicionado no plano x,y de outro campo magnético oscilante (B), ortogonal ao campo constante (B_0). A sequência de pulsos a intervalos de tempos (τ , A_t) é programada por computador. Em consequência, os vetores de magnetização dos spins nucleares sofrem um torque, entram em precessão num movimento giratório semelhante ao de um pião em ângulo de 90° , por exemplo, que tende a retornar ao equilíbrio (ângulo de 0° com o campo constante). No processo, o componente vetorial no plano x,y gera um sinal (FID – Decaimento de Indução Livre) que é detectado pelo equipamento como uma onda senoidal – radiação no domínio do tempo - que é convertida no domínio da frequência por transformada de Fourier (FT). O gráfico (espectro) gerado mostra sinais (picos) cujas intensidades são proporcionais à população de spins, e cujas frequências (Hz, ppm) são distribuídas numa janela espectral de δ 0 – 10 ppm para RMN de H^1 e 0 -240 ppm para RMN de C^{13} . Diversas modalidades de espectros de RMN podem ser obtidas de acordo com programação prévia, utilizando-se determinada sequência de pulsos e pequena quantidade de amostra (10-100 mg). O pulso curto e intenso de radiação eletromagnética no comprimento de onda de radiofrequência do núcleo atômico da amostra provoca o efeito de rotação (giro de pião) levando certo tempo para retornar ao repouso. Este tempo é denominado de tempo de relaxação. No processo, a energia de radiofrequência absorvida é dissipada como uma onda (FID) que é captada pelo espectrômetro e convertida por computador num gráfico (espectro) por transformada de Fourier (FT). O espectro de RMN fornece informações importantes sobre a estrutura molecular, como o deslocamento químico

(δ), constantes de acoplamento (J) e curvas de integração (proporcionais à população de núcleos que gerou o sinal). Todos estes parâmetros estão relacionados aos diferentes tipos de átomos que constituem a amostra. A RMN é sensível à densidade eletrônica, a efeitos estéricos e conformacionais. (GUILLÉN; RUIZ, 2001).

O grau de insaturação das amostras de biodiesel etílico é um importante indicador de qualidade desse biocombustível. A determinação tradicional envolve testes químicos, relacionados com reações envolvendo as ligações duplas existentes na molécula de etil-éster de ácido graxo da amostra. Este método, porém, consome tempo em comparação com outros métodos mais rápidos que podem ser de interesse para a indústria. Os experimentos com RMN- H^1 permitem além da determinação deste parâmetro outros como o peso molecular médio, a concentração de ácidos graxos insaturados e o teor de glicerina livre, rapidamente e de modo simples, usando diferentes abordagens (GUILLÉN; RUIZ, 2001).

- **Análise condutivimétrica**

O biodiesel produzido com óleos vegetais ou gorduras animais é suscetível à oxidação quando em contato com o ar. Tal processo de oxidação afeta a qualidade do combustível, visto que os produtos formados causam sua deterioração. Inicialmente são formados hidroperóxidos juntamente com aldeídos, ácidos e outros produtos oxigenados. A oxidação do biodiesel é determinada pela quantidade e configuração das insaturações olefinicas presentes nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos componentes dos óleos vegetais e ésteres. Estas insaturações são atacadas em determinadas condições, provocando a degradação do biocombustível. As duplas ligações podem também sofrer polimerização, de modo que os produtos, de massas moleculares elevadas, provocam o aumento da viscosidade. Isto pode conduzir a formação de espécies insolúveis que se depositam e entopem filtros e bombas de combustível (BLT, 2003; KNOTHE, 2005).

Estudos efetuados pelo Tecpar mostram que o biodiesel produzido a partir do óleo de soja, principal matéria-prima para a produção desse biocombustível no Brasil, bem como de alguns outros óleos como o de girassol e de nabo forrageiro, não atende ao quesito mínimo para a estabilidade à oxidação. Particularmente, o biodiesel preparado com óleos que sofreram algum tipo de refino, tem sua estabilidade reduzida em função da remoção de antioxidantes naturais, durante o processo de refino (TECPAR, 2007). Tal comportamento está diretamente

relacionado ao perfil de ácidos graxos do óleo vegetal, conforme previamente mencionado. A aditivação do biodiesel com agentes antioxidantes é nestes casos, imprescindível para que o mesmo atenda as especificações. No Brasil, os produtores de biodiesel que utilizam o óleo de soja têm aditivado seus produtos com anti-oxidantes conhecidos e usualmente empregados pela indústria alimentícia, a exemplo do BHT (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol), TBHQ (2-tert-butil-hidroquinona), BHA (3-t-butil-4-hidroxianisol), pirogalol (1,2,3-trihidroxibenzeno) e PG (propil galato), entre outros (DE VILLIERS, 1985). A BASF produz o Kerobit, anti-oxidante originalmente desenvolvido para produtos originados do petróleo e a Degussa tem o IONOL® (LUTTERBACH et al., 2007).

Diversos trabalhos descrevem a utilização do equipamento Rancimat para a determinação da estabilidade à oxidação de óleos vegetais e biodiesel. LOBO, FERREIRA e DA CRUZ discutiram os métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel, destacando a determinação condutivimétrica da estabilidade à oxidação do biodiesel com o emprego do Rancimat. FERRARI e DE SOUZA efetuaram experimentos com diferentes antioxidantes como o TBHQ, BHT e BHA aplicados ao biodiesel de óleo de girassol, de modo a melhorar sua estabilidade à oxidação. Concluíram que o TBHQ foi o mais eficiente nessa tarefa. Igualmente, Lutterbach et al. (2007) testaram o TBHQ em estudos para a avaliação da tendência à biocorrosão e da estabilidade à oxidação do biodiesel de óleo de soja e de uma mistura B5. Dunn (2005) em seu trabalho recomendou a adição de BHA e TBHQ até 3.000 ppm para resguardar o biodiesel de óleo de soja contra oxidação durante sua estocagem. Del Ré e Jorge (2006) avaliaram algumas alterações de óleos vegetais (girassol, soja e milho), utilizados em sucessivas frituras de produtos pré-fritos congelados, determinando a estabilidade oxidativa dos óleos de interesse. Concluíram existir uma relação direta entre a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e os compostos polares, formados ao longo do processo de fritura dos produtos.

2.10 Análise sobre as especificações técnicas do biodiesel

Dentre as características físico-químicas, segundo Meher; Vidya Sagar e Naik (2004) citam-se a combustibilidade, viscosidade cinemática, compatibilidade ao uso, compatibilidade ao manuseio, ponto de névoa e de fluidez, ponto de fulgor, poder calorífico, número de cetano, índice de iodo, teor de enxofre e poder de solvência, que são definidas abaixo segundo os referidos autores.

- Combustibilidade

Significa o grau de facilidade em realizar a combustão da forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel, a combustibilidade é diretamente proporcional ao poder calorífico e o índice de cetano.

- Viscosidade cinemática

Expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel. A determinação experimental da viscosidade cinemática é efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume de biodiesel, fluindo sob gravidade por intermédio de um viscosímetro capilar de vidro calibrado, na temperatura de interesse, neste caso 40°C.

- Compatibilidade ao uso

Está relacionado ao desempenho e longevidade do motor e dos seus periféricos, representados pela lubricidade e pela corrosividade, em que a corrosividade é definida principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do biodiesel.

- Compatibilidade ao manuseio

Está relacionado ao transporte, ao armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes.

- Ponto de Névoa e de Fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente.

Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria-prima que lhe deu origem e, ainda, o álcool utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado.

- Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor do biodiesel, quando completamente isento de etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações. O ponto de fulgor expressa a temperatura na qual o combustível entra em combustão ou se inflama.

- Poder Calorífico

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral. Como o biodiesel possui um PCS (Poder Calorífico

superior) menor do que o do diesel, seu consumo deve aumentar, caso utilizado como B100. Em misturas com o diesel, o consumo varia conforme a proporção da mistura.

- Número de Cetano

O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível em um motor diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano, maior será o retardo da ignição. Consequentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso leva a um mau funcionamento do motor, pois quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior àquela pelo sistema, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência.

- Índice de Iodo

O índice de iodo (II) é a propriedade que está relacionada com o total de insaturações presentes no biodiesel. O grau de insaturação das amostras de biodiesel é determinado por meio do índice de iodo. Alguns países da Europa padronizam um valor para o II entre 115 a 135 (KNOTHE, 2005). Segundo Prankl; Wörgetter; Rathbauer (1999), o diesel adicionado de 10% de biodiesel com um II entre 100 a 140 permaneceu intacto por 250 h sem nenhum problema.

- Teor de Enxofre

Como as gorduras de animais e óleos vegetais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento, tendo uma importante característica de proteção ecológica: não produz chuva ácida.

- Poder de Solvência

O biodiesel sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do bocal de abastecimento e alguns materiais poliméricos das linhas de transporte de combustível.

Contudo, na análise sobre as normas técnicas, nota-se que na Europa a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas EN 14.214. Nos Estados Unidos, a normalização emana das Normas ASTM D-6751/02. As normas europeias e americanas determinam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para as determinações. Tais características e propriedades determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, contemplados pelas normas ASTM são, respectivamente: ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, teor de glicerina total, teor de glicerina livre, temperatura de destilação para 90% de recuperação. Os métodos de análise para o biodiesel são os mesmos do diesel, com exceção do teor de glicerina total e livre, onde o método de análise por cromatografia gasosa é orientado pela norma ASTM D-6584 (ASTM, 2007).

A corrosividade do biodiesel neutro é zero, mas, com acidez elevada, o biodiesel apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação entre o índice de acidez e a corrosividade. Por outro lado, em certas circunstâncias, existem conveniências práticas e econômicas em direcionar o processo de produção de biodiesel, de forma que resulte um produto com um índice de acidez consideravelmente elevado, comprometendo a sua corrosividade na forma pura (B100). No entanto, diluindo o diesel mineral com esse

biodiesel no nível de até 20%, a corrosividade poderá se ajustar a um valor aceitável e, neste caso, sugere-se que os testes de corrosividade na lâmina de cobre sejam realizados não com o biodiesel puro, mas com a mistura biodiesel em diesel mineral. Portanto, torna-se importante ressaltar que, sob o ponto de vista objetivo, o teste da corrosividade deve ser feito nas condições de uso do combustível, utilizando como amostra a mistura biodiesel – diesel mineral, na proporção em que for empregada (ANP, 2008).

Também, pelas mesmas razões, os limites aceitáveis para o índice de acidez do biodiesel devem ser relacionados com a proporção de incorporação do biodiesel ao diesel, compondo o combustível. O fator que deverá ser utilizado para o balizamento dos níveis limites de acidez deverá ser a corrosividade das misturas e até mesmo com a viscosidade. Como combustível, o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo. Contudo o ataque oxidativo é um fator importante a ser destacado, levando-se em conta que o mesmo degrada mais rápido do que o óleo diesel e as reações de degradação existentes geram polímeros indesejáveis, ácidos fortes e peróxidos. Embora a susceptibilidade à oxidação seja um problema para o biodiesel, pode-se recorrer aos antioxidantes, desenvolvidos especialmente para aperfeiçoar a sua estabilidade. Os antioxidantes capturaram os radicais livres à medida que são formados, interrompendo a reação em cadeia favorecendo assim a estabilidade do biocombustível (CONCEIÇÃO et al., 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta, preparo e extração do óleo de limão rosa

As amostras de limão rosa (*Citrus limonia*, O.) foram coletadas em pomar, sendo as sementes extraídas após extrusão dos frutos, separadas manualmente do bagaço, lavadas com água e colocadas em estufa à temperatura de 50-55°C, até peso constante (72 horas). As sementes foram trituradas em multiprocessador e o óleo das sementes foi extraído com hexano, em extrator de Soxhlet. O solvente foi removido em evaporador rotatório e o óleo obtido analisado (REDA et al., 2005).

3.2 Óleos vegetais

O biodiesel foi obtido a partir do óleo vegetal de milho, algodão, soja, girassol e canola adquiridos no comércio local, através da reação de transesterificação via rota etílica. No estudo do antioxidante SAIB foram utilizadas amostras de óleo de soja bruto.

3.3 Gordura animal

O sebo usado nos ensaios foi obtido em um açougue local, assim como a gordura de porco (banha de porco) e gordura abdominal de frango (região da cloaca).

3.4 Determinação das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais

As propriedades físico-químicas dos óleos foram avaliadas por meio da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN H1), utilizando-se o programa PROTEUS RMN-H1

nas determinações do índice de iodo, índice de saponificação e peso molecular médio, segundo Reda e Carneiro (2006). Para o cálculo da acidez do óleo foram utilizadas a Equação 1 e a Equação 2, de acordo com Reda; Carneiro e Carneiro (2005):

$$A = 3.0597 \cdot (Ro, a)^2 - 6.3181 \cdot (Ro, a) + 3.3381 \quad (1)$$

Em que:

A = Acidez;

Ro, a = Relação hidrogênios olefínicos/alifáticos;

$$Ro, a = \frac{V}{a + b} \quad (2)$$

Em que:

V = hidrogênios olefínicos;

a + b = soma dos hidrogênios alifáticos da molécula de triacilglicerol;

3.5 Obtenção dos ésteres etílicos por transesterificação dos óleos vegetais

Os ésteres etílicos foram produzidos por transesterificação alcalina dos óleos vegetais com etanol anidro (p.a), em excesso estequiométrico, empregando o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, numa proporção molar etanol:óleo de 6:1 a 0,5% (m/m) de KOH à temperatura de reação de 65°C por 40 min, sob agitação constante. Os traços de etanol excedente ao término da reação foram retirados da fase orgânica por evaporação, aumentando-se a temperatura do meio para 80°C por 15 min. Após essa fase, adicionou-se hexano para se extrair a fase orgânica. O hexano foi removido em evaporador rotatório e o biodiesel recuperado foi seco em sulfato de sódio anidro e utilizado para as determinações físico-químicas.

As amostras de biodiesel metílico de soja foram doadas pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR.

3.6 Obtenção dos ésteres etílicos por transesterificação de gordura animal

- Gordura de porco (JOAO; OLIVEIRA, 2007) (modificado)

Gordura de porco foi derretida e filtrada. Para aperfeiçoar a solubilização da gordura de porco foi adicionado 5% de hexano sobre a massa total da amostra, após a filtração. Uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 2,6% em 7,3 g de etanol (solução de etóxido de potássio) foi adicionada a 20,0 g da amostra pronta para o uso (derretida e filtrada), numa proporção molar óleo/etanol de 1:6. As reações foram mantidas sob agitação constante e mantidas a 65 °C por 40 min. Os traços de etanol excedente ao término da reação foram retirados da fase orgânica por evaporação, aumentando-se a temperatura do meio para 80°C por 15 min. Após essa fase, adicionou-se hexano para se extrair a fase orgânica. O hexano foi removido em evaporador rotatório e o biodiesel recuperado foi seco em sulfato de sódio anidro e utilizado para as determinações físico-químicas.

- Gordura de frango (MOTHÉ; CORREIA; CAITANO, 2005) (modificado)

A obtenção do biodiesel foi realizada por reação de transesterificação de gordura abdominal de frango, em que se adicionou uma solução de etóxido de potássio 3,5% (1,43 g de KOH em 42 g de etanol) em 90 g da gordura de frango, numa proporção molar óleo/álcool de 1:7, previamente derretida e filtrada, acrescida de 5% de hexano, para aumentar a solubildade final da amostra. A mistura foi submetida à agitação constante por 40 min à temperatura de 65°C. Os traços de etanol excedente ao término da reação foram retirados da fase orgânica por evaporação, aumentando-se a temperatura do meio para 80°C por 15 min. Após essa fase, adicionou-se hexano para se extrair a fase orgânica. O hexano foi removido em evaporador rotatório e o biodiesel recuperado foi seco em sulfato de sódio anidro e utilizado para as determinações físico-químicas.

3.7 Determinação quantitativa dos etil-ésteres produzidos

A quantidade de etil-éster de ácido graxo produzido foi determinada pela análise do espectro integrado de RMN-H1 do biodiesel produzido, dividindo-se o valor da integral em δ 4,2 ppm pelo valor da integral em δ 2,3 ppm e multiplicando-se o resultado por 100. O resultado foi dado em porcentagem de etil-éster produzido (%EE).

3.8 Análises físico-químicas do biodiesel

As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as metodologias analíticas indicadas nas normas da ASTM (2007) pela Resolução nº. 42 da ANP e pela Portaria 310/2001 para o diesel*[□]. Para o índice de iodo (II) foi aplicada a metodologia oficial preconizada pela A.O.C.S. (AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY) métodos Cd 1 –25. O índice de acidez (IA) e teor de glicerina livre foram determinados pelo método oficial preconizado pela AOCS (1997).

3.9 Determinação do teor de glicerina livre

Determinou-se o teor de glicerina livre pelo método Ca 14-56 da AOCS (1997), iniciando-se pela saponificação da amostra, liberando a glicerina da sua forma de éster. Em seguida, a glicerina é separada da parte graxa, por extração com água acidulada. Em um funil de separação de 500 mL, tomou-se uma amostra de 3 g do biodiesel de milho. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até que as duas fases fossem definidas. A fase mais densa (glicerol) foi retirada do funil de separação e colocada em um Erlenmeyer de 250 mL. Na

* Após a execução dos experimentos, outra resolução da ANP entrou em vigor substituindo a Resolução 42. Dessa forma, os cálculos foram baseados nos limites indicados na Resolução 42.

glicerina livre (no biodiesel) adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L e deixou-se em repouso por 10 minutos. Adicionou-se 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g iodeto de potássio, agitou-se para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração tornar-se um pouco mais clara, quando se adicionou 3 gotas de solução de amido, continuando a titulação até viragem do pH, ou seja, até ocorrer mudança na coloração.

3.10 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) foi determinado segundo o método Cd 3-25 da AOCS (1997).

3.11 Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

Todas as amostras foram dissolvidas em CDCl_3 e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz, operando no modo FT a temperatura ambiente.

3.12 Determinação da estabilidade à oxidação através de análise condutivimétrica (Rancimat)

Neste trabalho foi avaliada a ação protetora do Isobutirato Acetato de Sacarose - SAIB em uma amostra de biodiesel etílico produzido a partir de uma amostra de óleo de soja bruto, para avaliar sua capacidade antioxidante e comparar sua eficiência com aquela observada em testes com óleos vegetais (REDA 2009, no prelo). O SAIB é um aditivo de amplo uso na indústria alimentícia, e seu mecanismo de ação consiste em ser um acceptor de radicais livres. As principais propriedades físico-químicas e estruturais do SAIB (REDA et al. 2010, no prelo), cuja estrutura é apresentada na figura 5 são:

Quimicamente, o antioxidante SAIB é [(2S,3S,4R,5R) – 2 – (acetiloximetil) – 2 – [(2R,3R,4S,5R,6R) – 6 – (acetiloximetil)3,4,5 – tris (2metilpropanoiloxi)oxan – 2 –)]il]oxi – 4 – (2 – metilpropanoiloximetil) – 5 – (2 – metilpropanoiloxiletil)oxolan – 3 – il] 2 – metilpropanoato

Fórmula molecular: $C_{40}H_{62}O_{19}$

Massa molecular: 846.909 g/mol.

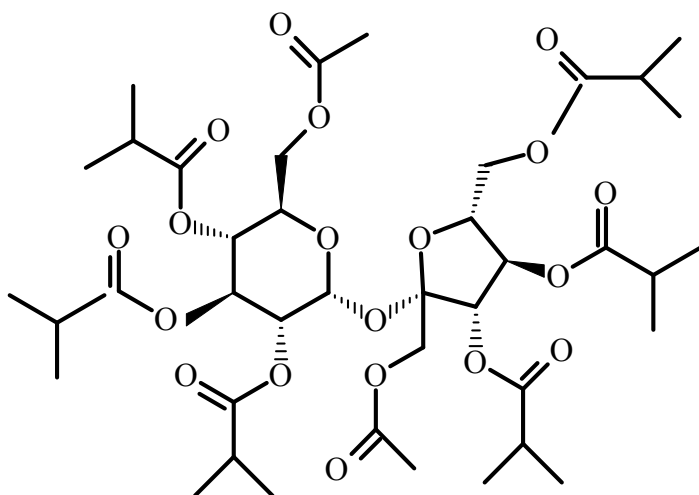


Figura 5 - Fórmula estrutural da molécula de SAIB.

Fonte: Autor (2010).

A Tabela 5 apresenta algumas das principais características físico-químicas das amostras de biodiesel produzidas para os ensaios de estabilidade à oxidação.

Tabela 5 - Características físico-químicas das amostras de biodiesel produzidas para os ensaios de estabilidade à oxidação.

Parâmetro	Unidade	Biodiesel etílico de soja	Biodiesel metílico de soja
Corrosividade ao cobre	--	1a	1a
Número de acidez	mg KOH.g ⁻¹	0,54	0,15
Massa específica	kg.m ⁻³	876,8	881,9
Microresíduo de carbono	% massa	0,01	0,01
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-6	-3
Ponto de fulgor	°C	108,8	> 130
Teor de água	mg.kg ⁻¹	581	127
Teor de cinzas	% massa	0	0,01
Teor de álcool	% massa	0,17	0
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² .s (cSt)	4,36	4,16
Índice de iodo	--	122	128

Foram efetuadas análises do biodiesel etílico contendo adições de SAIB nas concentrações 0, 1000, 2.000, 3.000, 4.000 e 5.000 mg.kg⁻¹ no Rancimat 743, para avaliar a sua estabilidade térmica, sem a adição e com diferentes teores de antioxidante, na temperatura constante de 110°C. Também foram efetuadas análises do biodiesel metílico contendo adições de SAIB nas concentrações 0, 500, 1000, 1500 e 2000 mg.kg⁻¹.

A estabilidade à oxidação é determinada, de acordo com orientação da ANP, pela metodologia descrita na Norma EN 14112, “Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)”. O equipamento mundialmente adotado pela norma e utilizado no ensaio é o Rancimat 743 da Methrom. Utilizando medições de condutividade elétrica, o princípio de operação do Rancimat envolve a passagem de um fluxo de ar através da amostra de biodiesel a uma temperatura de 110°C. Isto oxida os ácidos graxos presentes em várias etapas. A princípio, a oxidação ocorre segundo um mecanismo no qual produtos voláteis facilmente oxidados (principalmente ácido fórmico) são finalmente formados. Tais produtos são transferidos pela corrente de ar para um recipiente contendo água deionizada cuja condutividade elétrica é medida continuamente.

Plotando-se um gráfico da condutividade versus tempo resulta uma curva de oxidação cujo ponto de inflexão é conhecido como ponto de indução, expresso em horas. Indica o ponto no qual a degradação térmica do biodiesel inicia (METHORM, 2010). A especificação da ANP para a estabilidade à oxidação do biodiesel B100 produzido no Brasil é de no mínimo 6 horas para o teste efetuado no Rancimat. A Tabela 6 apresenta as condições experimentais adotadas nos ensaios.

Tabela 6 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de estabilidade à oxidação biodiesel através de condutivimetria (Rancimat).

Amostra (Teor de SAIB – mg.kg ⁻¹)	Condutividade da água (μS.cm ⁻¹)		Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)
	Leitura 1	Leitura 2		
0	0,9	0,5	3	110
1.000	1,6	1,5		
2.000	1,0	2,0		
3.000	1,4	2,0		
4.000	1,6	1,7		
5.0000	1,0	0,6		

Tabela 7 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de estabilidade à oxidação biodiesel metílico através de condutivimetria (Rancimat).

SAIB (mg.kg ⁻¹)	Condutividade da água (μS.cm ⁻¹)		Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Fluxo de ar (L.h ⁻¹)
	Leitura 1	Leitura 2			
0	0,80	0,80	3	110	10
500	0,64	1,15			
1.000	0,84	0,69			
1.500	0,68	6,34			
2.000	1,09	9,51			

3.13 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas e calorimétricas foram obtidas em Analisador Térmico, TA INSTRUMENTS, SDT 2960, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar, vazão de $50 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$ em cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), contendo aproximadamente 15 a 26 mg de amostra, submetida à uma de temperatura de 25 a 1200°C , visando verificar o perfil da decomposição térmica (CARRASCO, 1996). Também foi realizado um ensaio isotérmico a temperatura fixa de 110°C , por 6h para testar a resistência térmica da amostra de biodiesel acrescida de SAIB.

Em complementação aos estudos de estabilidade à oxidação efetuadas através da Norma EN 14112 foram também realizadas análises por TG/DTG do biodiesel de soja aditivado com SAIB nas concentrações 0, 1000, 2000, 3000, 4000 e $5000 \text{ mg}.\text{kg}^{-1}$, nas mesmas condições experimentais acima descritas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos óleos vegetais e gordura animal

Do espectro integrado de RMN de ^1H dos óleos vegetais e gordura animal foi possível calcular pelo programa PROTEUS RMN-H1 o índice de iodo (II), a acidez (A), o índice de saponificação (IS) e o peso molecular médio (PMM) dos triacilgliceróis das amostras, conforme demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Análises físico-químicas das amostras de óleo vegetal e de gordura animal utilizados, calculadas pelo programa PROTEUS RMN H1.

RMN-H ¹	SLR	G	C	S	M	A	F	P
II	101,4	119,5	103,09	124,2	110,6	108,1	86,9	88
IS	183,1	186,8	179	192	195	199	224	221
A	0,28	0,31	0,08	0,3	0,12	0,19	0,75	0,8
PMM	912,9	798,9	929,3	875,3	862,4	846,1	740,1	753,3

II= índice de iodo; IS= índice de saponificação; A= acidez; PMM= peso molecular médio; SLR= óleo de semente de limão rosa; G= óleo de girassol; C= óleo de canola; S= óleo de soja; M= óleo de milho; A=óleo de algodão; F= gordura de frango; P= gordura de porco.

Todas as amostras analisadas na Tabela 8 tiveram os parâmetros físico-químicos dentro dos valores de referência (ANVISA, 2000).

Também se observa na Tabela 8 que, mesmo em se tratando de um resíduo, os índices de iodo, saponificação e acidez para o óleo extraído da semente de limão rosa estão próximos dos parâmetros encontrados para os outros óleos vegetais. O teor de ácidos graxos livres e o teor de peróxido para o óleo de semente de limão rosa, assemelham-se ao óleo refinado de soja Tipo 1 (REDA et al., 2005), em que os dados justificam sua pesquisa como uma fonte alternativa de matéria prima para a produção de biodiesel. Parâmetros semelhantes para a semente de outra oleaginosa foram encontrados por Athayde-Filho (2006) onde a composição de ácidos graxos que constituem o óleo das sementes de melão é igualmente semelhante ao do óleo de soja.

Na Figura 6 é mostrado o espectro de RMN de hidrogênio da gordura de porco. A Figura 7 mostra o espectro de RMN de óleo vegetal de canola e a Figura 8 tem-se um espectro geral de RMN de hidrogênio de óleo vegetal, evidenciando os picos relativos aos deslocamentos dos hidrogênios pertencentes à molécula de triacilglicerol, conforme estudo de Carneiro; Reda; Carneiro (2005).

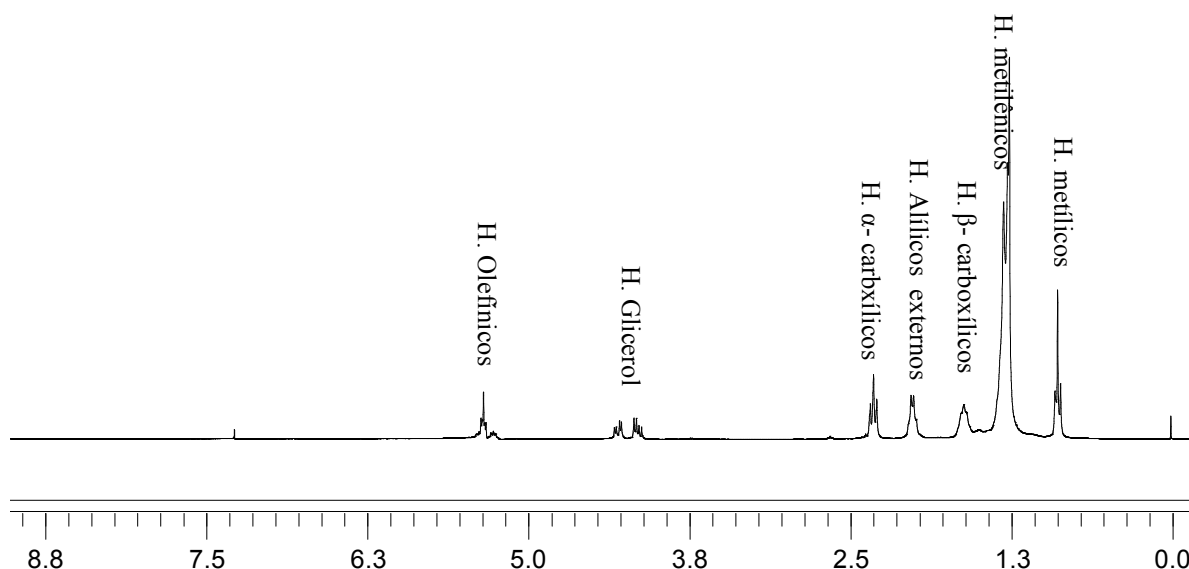


Figura 6 - Espectro de RMN de hidrogênio de gordura de porco.

Fonte: Autor (2010).

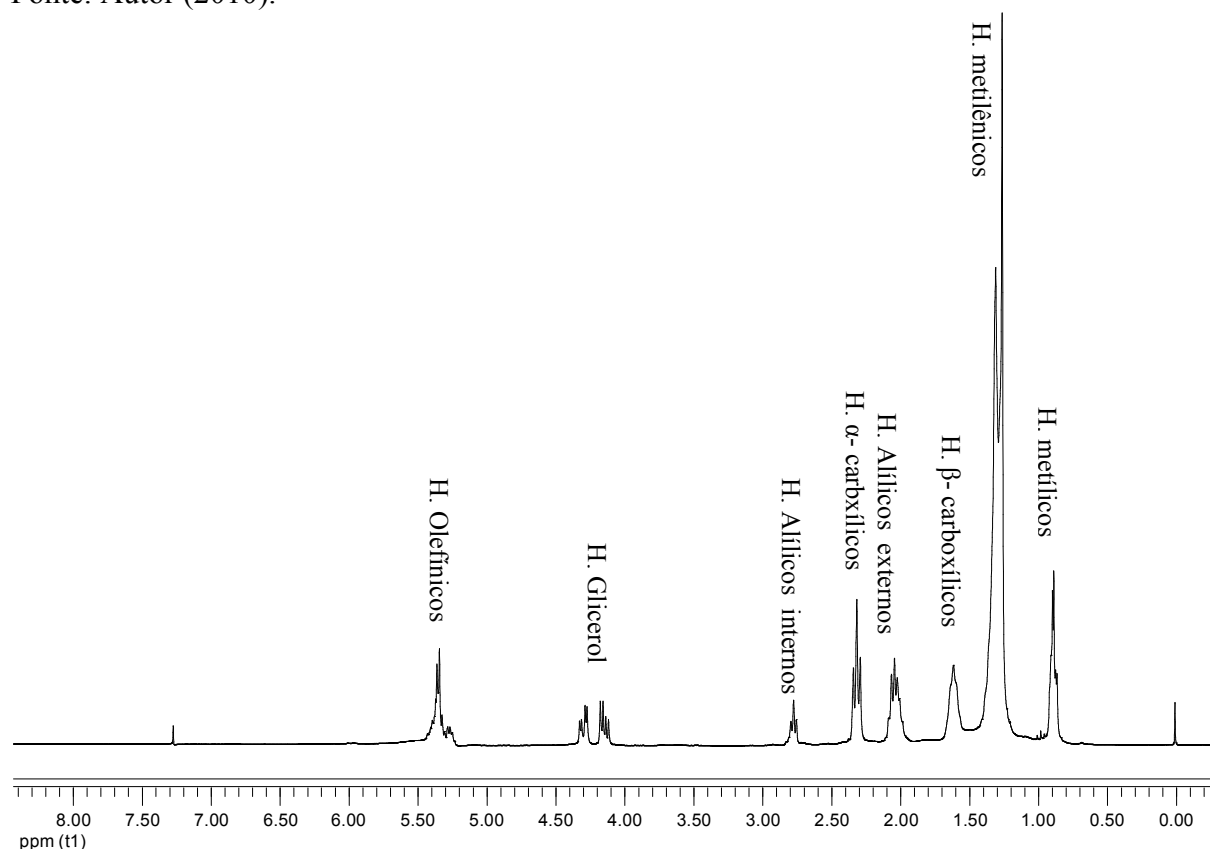


Figura 7 - Espectro de RMN de hidrogênio de óleo de canola.

Fonte: Autor (2010).

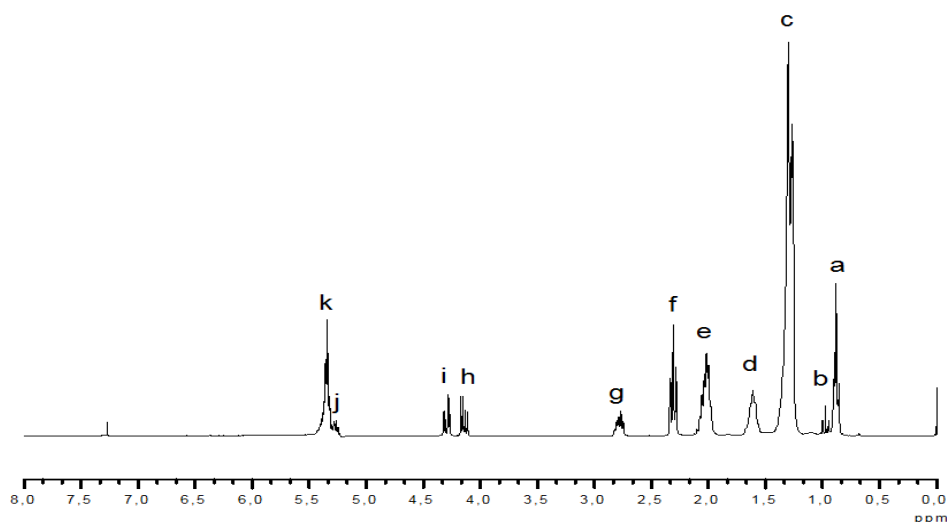


Figura 8 - Espectro RMN de hidrogênio genérico de um óleo vegetal.
Fonte: Carneiro; Reda e Carneiro (2005).

Do espectro são obtidos os hidrogênios olefínicos que mostram deslocamento químico entre δ 5,40-5,26 ppm (k). Os hidrogênios metílicos são observados entre δ 0,80 e 1,00 ppm (a + b). O deslocamento observado entre δ 4,10 – 4,32 ppm (i + h) refere-se aos hidrogênios metilênicos do glicerol que pertencem aos carbonos 1 e 3. Para o hidrogênio do carbono 2 do glicerol, observa-se que o seu deslocamento está presente especificamente em δ 5,25 ppm (j). De maneira particular, somente os hidrogênios metílicos do ácido linolênico são observados em δ 0,98 ppm (b), quando estão presentes. Os hidrogênios alílicos internos do ácido linolênico são observados entre δ 2,80 – 2,70 ppm (g) e os hidrogênios alílicos externos, presentes nos ácidos linoleico, são observados entre δ 2,10 – 1,90 ppm (e). O deslocamento químico dos hidrogênios α -carboxílicos dos ácidos graxos podem ser observados entre δ 2,34 – 2,22 ppm (f) e os hidrogênios β -carboxílicos são observados em δ 1,70 – 1,50 ppm (d). Os demais hidrogênios metilênicos dos ácidos graxos do triacilglicerol são observados entre δ 1,40 – 1,15 (c) (VIGLI et al., 2003; REDA, 2004).

Assim, no espectro de RMN de gordura de porco nota-se a ausência do sinal em g, demonstrando que na amostra não se encontra a presença de ácido linolênico e nem do ácido linoleico e uma diminuição dos sinais em k e e. Na análise do espectro de RMN do óleo de canola, verifica-se a presença do sinal em g e um aumento dos demais sinais em comparação com a Figura 8. Isso confirma a baixa insaturação da gordura de porco, o que está de acordo com a literatura (MANNINA; SOBOLEV; SEGRE, 2003).

4.2 Programa JV.NH-1 (REDA; COSTA; FREITAS, 2010).

As propriedades físico-químicas dos etil-ésteres de ácido graxo obtidos após a transesterificação foram realizadas por meio de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN-H1), pelo programa JV.NH-1 (Figura 9), em que as seguintes determinações foram realizadas: índice de acidez (IA), índice de iodo (II), peso molecular médio (PM), teor de glicerina livre (GL).

O programa foi escrito em linguagem Visual Basic-5.0, conforme demonstrado na Figura 9, para se determinar a viabilidade da sua aplicação na determinação de parâmetros físico-químicos de uma amostra de biodiesel.

O programa calculou automaticamente os valores do índice de iodo, índice de acidez e a concentração de glicerina livre por RMN-H1 do biodiesel de semente de limão rosa, pela entrada dos dados do espectro integrado de RMN, nos campos determinados no programa.

Assim, no programa é possível identificar os campos relacionados aos valores das integrais do espectro de RMN de hidrogênio da amostra estudada.

No campo “valor de M” foi digitado o valor da soma da integral entre δ 2,3 e 0,5 ppm; no campo “valor de L” digitou-se o valor da integral em δ 5,2 ppm; no campo “valor de R” a entrada foi o valor da integral em δ 4,2 ppm e no campo “valor de a + b” a soma dos valores da integral entre δ 1,0 e 0,5 ppm.

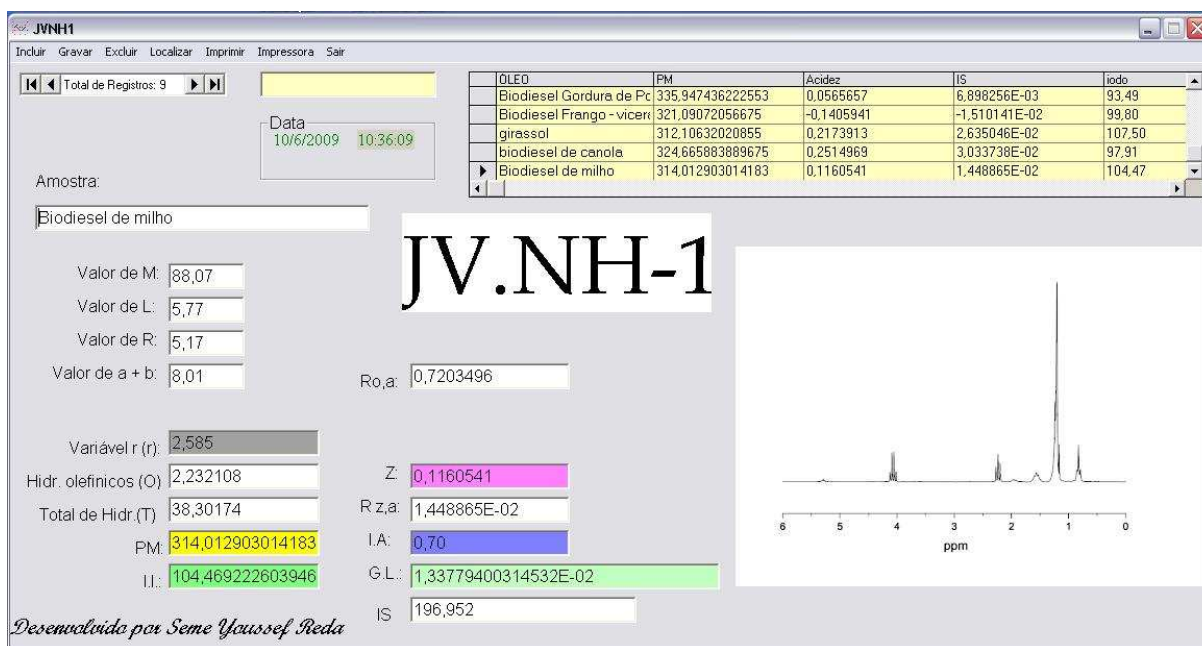


Figura 9 - Formato geral do programa JV.NH-1.

Fonte: Reda; Costa; Freitas (2010).

4.3 Cálculo do índice de iodo por RMN de hidrogênio (REDA; COSTA; FREITAS, 2007b).

Do espectro integrado de RMN de hidrogênio (Figura 10), os valores dos deslocamentos químicos são designados como M, R e L. Com isso, foi possível calcular o peso molecular médio dos etil-ésteres de ácidos graxos da amostra de biodiesel estudado.

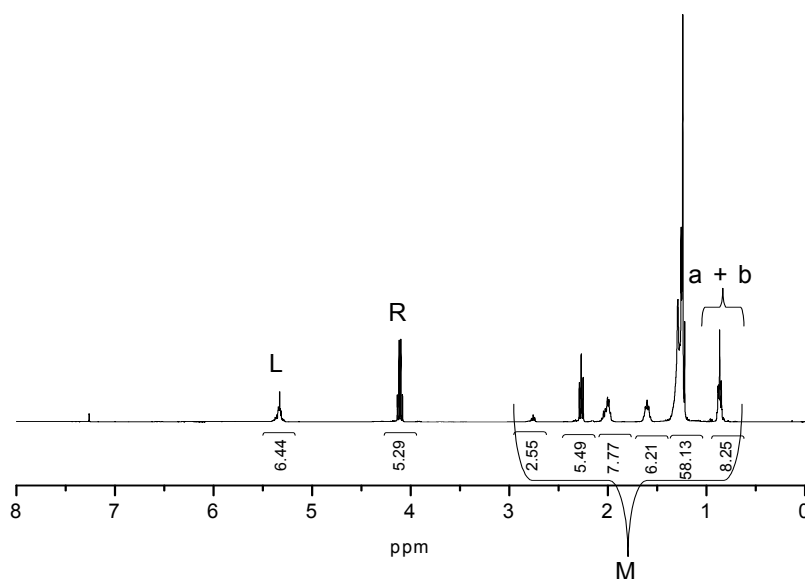


Figura 10 - Espectro integrado do biodiesel de soja (amostra 1).
Fonte: Reda; Costa e Freitas (2005).

Para o cálculo do índice de iodo, propusemos um modelo baseado na análise geral do espectro integrado de RMN de hidrogênio do biodiesel obtido por rota etílica. Assim, para uma melhor visualização do modelo, o cálculo do índice de iodo foi efetuado em duas etapas: na primeira etapa foram consideradas várias deduções algébricas para o tratamento matemático do modelo e assim chegar a uma fórmula geral que permitisse o cálculo do peso molecular médio dos etil-ésteres de ácidos graxos do biodiesel. Na segunda etapa, calculou-se o índice de iodo propriamente dito, cálculo esse fundamentado na análise dos sinais do espectro integrado de RMN de hidrogênio, para se chegar à fórmula geral que possibilitou a valoração do II.

- **Cálculo do índice de iodo (II) – Primeira etapa: Cálculo do peso molecular médio - demonstração algébrica**

1) Primeiramente, foi necessário encontrar uma fórmula (F) que representasse a média dos etil-ésteres presentes em amostras de biodiesel e que pudessem ser usados como parâmetro para o cálculo do peso molecular médio dos etil-ésteres de ácidos graxos (PM), conforme a Equação 1:

$$F = C_2H_5(OCO)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-CH_3 \quad (1)$$

Em que: q e x representam o número de grupos metilênicos e olefínicos

F: fórmula geral de um ácido graxo expressa algebricamente.

2) Substituindo os respectivos pesos atômicos de todos os elementos na Equação 1, obtém-se:

$$F = 88,106 + 14,026q + 26,038x \quad (2)$$

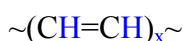
3) Número total de hidrogênios (T):

Para o cálculo do número total de hidrogênios, os hidrogênios descritos na fórmula geral (F) da Equação 1 são substituídos pela quantidade de vezes em que aparecem na fórmula, conforme a Equação 3:

$$T = 5 + 2q + 2x + 3 \quad (3)$$

4) Cálculo do número de hidrogênios olefínicos:

Para o cálculo do número de hidrogênios olefínicos (O), foi estimado o número de hidrogênios ligados aos carbonos insaturados da molécula de etil-ésteres de ácidos graxos, conforme a Equação 4:



$$O = 2x \quad (4)$$

Assim, da Equação 4, x pode ser obtido da seguinte maneira:

$$x = \frac{O}{2} \quad (5)$$

5) Substituindo 5 em 3, tem-se a fórmula literal do total de hidrogênios T, em função de q, conforme a Equação 6:

$$T = 2q + O + 8 \quad (6)$$

Isolando-se q na Equação 6, tem-se a Equação 7:

$$q = 0,5 \cdot (T - O - 8) \quad (7)$$

6) Finalmente, substituindo-se as Equações 7 e 5 na Equação 2, obtém-se a fórmula do peso molecular médio (PM), em função do número total de hidrogênios (T) e do número de hidrogênios olefinicos (O):

$$F = 88,106 + 14,026q + 26,038x \quad (8)$$

$$F = 88,106 + 14,026 \cdot [0,5 \cdot (T - O - 8)] + 26,038 \cdot \left(\frac{O}{2}\right) \quad (9)$$

$$\boxed{PM = 31,999 + 7,013 \cdot (T) + 6,005 \cdot (O)} \quad (10)$$

- **Segunda Etapa: Cálculo do índice de iodo através da análise do espectro.**

1) Cálculo da área por hidrogênio denominada *variável r*:

A área de um hidrogênio é calculada dividindo-se o valor da integral da área R (Figura 10) do sinal obtido em δ 4.2 ppm do espectro integrado do biodiesel (o qual corresponde ao CH₂ do grupo etóxi), conforme a Equação 11:

$$r = \frac{R}{2} \quad (11)$$

Em que R representa o valor da integral em δ 4.2 ppm.

2) Cálculo do número total de hidrogênios (T):

O número total de hidrogênios (T) propriamente dito é a soma direta das integrais L, R e M (Figura 2) dividido pela variável r, conforme a Equação 12:

$$T = \frac{L + M + R}{r} \quad (12)$$

3) Cálculo do número de hidrogênios olefínicos (O):

O número de hidrogênios olefínicos é obtido dividindo-se a área total dos hidrogênios olefínicos L (em δ 5.2 ppm) pela variável r (a área de um hidrogênio), como é demonstrado na Equação 13:

$$O = \frac{L}{r} \quad (13)$$

4) Cálculo do índice de iodo (II):

Finalmente, o índice de iodo de qualquer amostra de biodiesel etílico pode ser calculado por meio da Equação 14:

$$\boxed{II = \frac{126,904 \cdot r}{PM} \cdot 100} \quad (14)$$

Em que: r é o valor da integral obtida, conforme a Equação 11 e PM é o peso molecular médio obtido, conforme a Equação 10.

Como exemplo, o método proposto foi aplicado ao biodiesel etílico de soja (Figura 10).

1) Cálculo de M:

Para o cálculo de M, o valor das integrais dentro do deslocamento químico entre δ 2.8 e 0.5 ppm são somados. Logo, o valor de M do biodiesel de soja (amostra 1) é:

$$M = 2,55 + 5,49 + 7,77 + 6,21 + 58,13 + 8,25$$

$$M = 88,40$$

2) Da Figura 10, é também possível determinar o valor da integral L, diretamente da área em δ 5.2 ppm:

$$L = 6,44$$

3) O cálculo de r é então efetuado:

$$r = 5,29 \div 2$$

$$r = 2,64$$

4) A seguir, é determinado o número total de hidrogênios (T):

$$T = (88,40 + 6,44 + 5,29) / 2,64 = 37,85$$

5) O valor dos hidrogênios olefinicos (O) da amostra estudada é calculado conforme a Equação 13:

$$O = 6,44 / 2,64 = 2,43$$

6) O peso molecular médio (PM) é calculado pela Equação 10:

$$PM = 31,999 + 7,013 \cdot (37,85) + 6,005 \cdot (2,43)$$

$$PM = 312,10 \text{ g/mol}$$

7) Finalmente, o índice de iodo (II) é calculado aplicando a Equação 14:

$$II = \frac{126,91 \cdot (2,64)}{312,10} \cdot 100$$

$$II = 107,5$$

A Tabela 9 mostra o valor do índice de iodo obtido pelo método tradicional (AOCS, 1997), para o biodiesel de algodão, calculado em 99,92. Esse resultado teve boa correlação com aquele obtido por RMN de hidrogênio. Na Tabela 9 são demonstrados outros resultados obtidos que indicam que novo método proposto neste trabalho para a determinação do índice de iodo é aplicável para diferentes amostras de biodiesel.

Os dados da porcentagem de etil-ésteres (%EE) formados nas reações de transesterificação foram obtidos igualmente do espectro integrado das amostras estudadas, assim como o peso molecular médio calculado de cada amostra.

Tabela 9 - Comparação do índice de iodo pelo método tradicional preconizado pela AOCS e por RMN de hidrogênio. Peso molecular (PM) e concentração de etil-ésteres (%EE) obtidos por RMN em amostras de biodiesel de diferentes origens.

Biodiesel	Índice de Iodo AOCS	Índice de Iodo RMN-H1	PM RMN-H1	%EE RMN-H1
Canola	100,0	97,7	325,3	98,2
Algodão	99,9	108,1	312,0	96,2
Soja a1 *	105,0	107,5	312,1	99,3
Soja a2*	87,6	89,1	333,1	98,1
Soja a3*	97,0	95,9	375,5	97,3
Girassol	115,0	107,4	312,4	96,3
Milho	107,0	102,4	320,3	96,2
SLR	102,0	98,2	324,4	98,4
Gordura de frango	83,0	85,9	346,3	96,1
Gordura de porco	71,0	70,6	377,09	96,5

* Três amostras de biodiesel de soja foram produzidas de três amostras de óleo de soja escolhidas randomicamente e designadas como: a1, a2 e a3, respectivamente.

* SLR = biodiesel de semente de limão rosa.

Em relação ao coeficiente de variação, também conhecido como desvio padrão relativo (CV%), dos valores das colunas 1 e 2 (Tabela 10), pode-se observar que a variação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas é pequena, como demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Desvio padrão relativo dos valores entre o índice de iodo pelo método oficial e por RMN de hidrogênio.

Biodiesel	AOCS	RMN	Média	D. Padrão	CV (%)
Canola	100	97,7	98,85	1,63	1,65
Algodão	99,9	108,1	104	5,80	5,58
Soja a1*	105	107,5	106,25	1,77	1,66
Soja a2*	87,6	89,1	88,35	1,06	1,20
Soja a3*	97	95,9	96,45	0,78	0,81
Girassol	115	107,4	111,2	5,37	4,83
Milho	107	102,4	104,7	3,25	3,11
SLR	102	98,2	100,1	2,69	2,68
Gordura de frango	83	85,9	84,45	2,05	2,43
Gordura de porco	71	70,6	70,8	0,28	0,40

* Três amostras de biodiesel de soja foram produzidas de três amostras de óleo de soja, em duplicata, escolhidas randomicamente e designadas como: a1, a2 e a3, respectivamente.

* SLR = biodiesel de semente de limão rosa.

Os resultados das Tabelas 9 e 10 indicam que o índice de iodo obtido pelo método da AOCS Cd 1-25 correlaciona-se bem com aqueles obtidos por RMN de hidrogênio.

Observa-se, porém, que em algumas amostras, o índice de iodo pelo método oficial ficou ligeiramente menor do que aqueles obtidos por RMN. Neste caso, pode ter refletido no resultado final a permanência de algumas ligações duplas que não reagiram com o iodo, devido a uma deficiência inerente à reação dos carbonos insaturados com o iodo, o que não ocorreu na determinação por RMN.

Os resultados da reação de transesterificação foram satisfatórios, uma vez que em todas as amostras foram produzidas 96% de etil-ésteres, demonstrando que o processo proposto para a produção de biodiesel foi eficiente.

A Figura 11 mostra a boa correlação linear entre os valores obtidos para o índice de iodo pelo método da AOCS e por RMN de hidrogênio. Logo, fica demonstrado que o modelo proposto neste trabalho para a determinação do índice de iodo por Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio pode ser um método alternativo de grande utilidade na determinação daquele parâmetro em amostras de biodiesel.

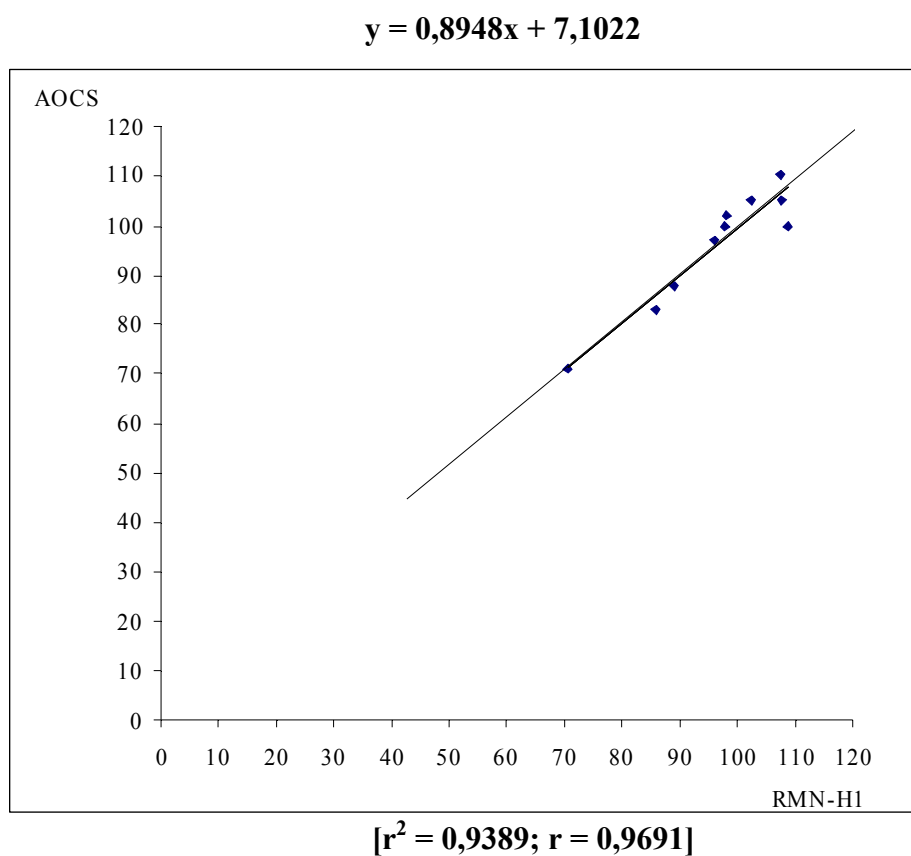


Figura 11 - Correlação linear entre o método da AOCS e por RMN-H1 na determinação do índice de iodo.

4.4 Determinação da concentração de glicerina livre por RMN de hidrogênio (REDA; COSTA; FREITAS, 2008).

O biodiesel obtido é derivado de uma reação química de transesterificação de onde se obtém etil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e um resíduo importante, a glicerina (DURÁN; LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, 2005; RAMADHAS; MURALEEDHARAN; JAYARAJ, 2005.). Tal resíduo precisa ser separado cuidadosamente do biodiesel, porque sua presença no biocombustível pode causar danos aos motores do ciclo diesel, além da sua combustão nesses motores produzir um composto altamente tóxico ao meio ambiente denominado acroleína (STELLA, 2003).

A quantidade de glicerina livre e total em amostras de biodiesel é também um indicativo de qualidade do biocombustível. A ANP (2004) preconiza uma metodologia complexa para a determinação da glicerina livre e total nas amostras através da técnica de cromatografia gasosa.

Por meio dos espectros integrados de RMN de hidrogênio de uma amostra de biodiesel foi possível propor um modelo para a determinação de glicerina livre em amostras desse produto. Os espectros das amostras de biodiesel são bem resolvidos, nos quais os diversos hidrogênios dos etil-ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel etílico podem ser estudados nos seus respectivos deslocamentos químicos em um gráfico integrado de RMN de hidrogênio. Os hidrogênios relevantes à molécula de alquil-ésteres de ácidos graxos possuem características próprias em seus deslocamentos químicos no gráfico de RMN- H^1 , como é demonstrado nas Figuras 12 e 13, onde se observa a boa resolução e separação dos diversos hidrogênios presentes numa amostra de biodiesel etílico.

Na análise da Figura 12 é possível observar com clareza os diversos hidrogênios que constituem especificamente a molécula de biodiesel, na forma de um espectro integrado do etil-éster do ácido esteárico.

Gunstone; Knothe (2007) relacionaram uma análise pormenorizada do etil-éster de ácido esteárico (biodiesel), em que os diversos hidrogênios da molécula são classificados de **a** até **f** e os seus respectivos deslocamentos químicos identificados. Assim, um grupo de hidrogênios importantes foi caracterizado, classificado pela letra **b**, localizado em campo mais baixo (hidrogênios menos blindados), contabilizando os hidrogênios do carbono metilênico do radical etóxi e que possui um deslocamento químico em δ 4,2 ppm. Um segundo grupo de hidrogênios importantes, localizado em campo mais alto (hidrogênios sob efeito de maior

blindagem) é observado em δ 2,2 ppm (letra **c**) e caracterizado como pertencentes ao carbono esterificado ao radical acil na molécula de etil-éster do ácido esteárico. Os demais hidrogênios classificados com as letras **a**, **d**, **e**, **f** são os hidrogênios alifáticos da cadeia carbônica da molécula.

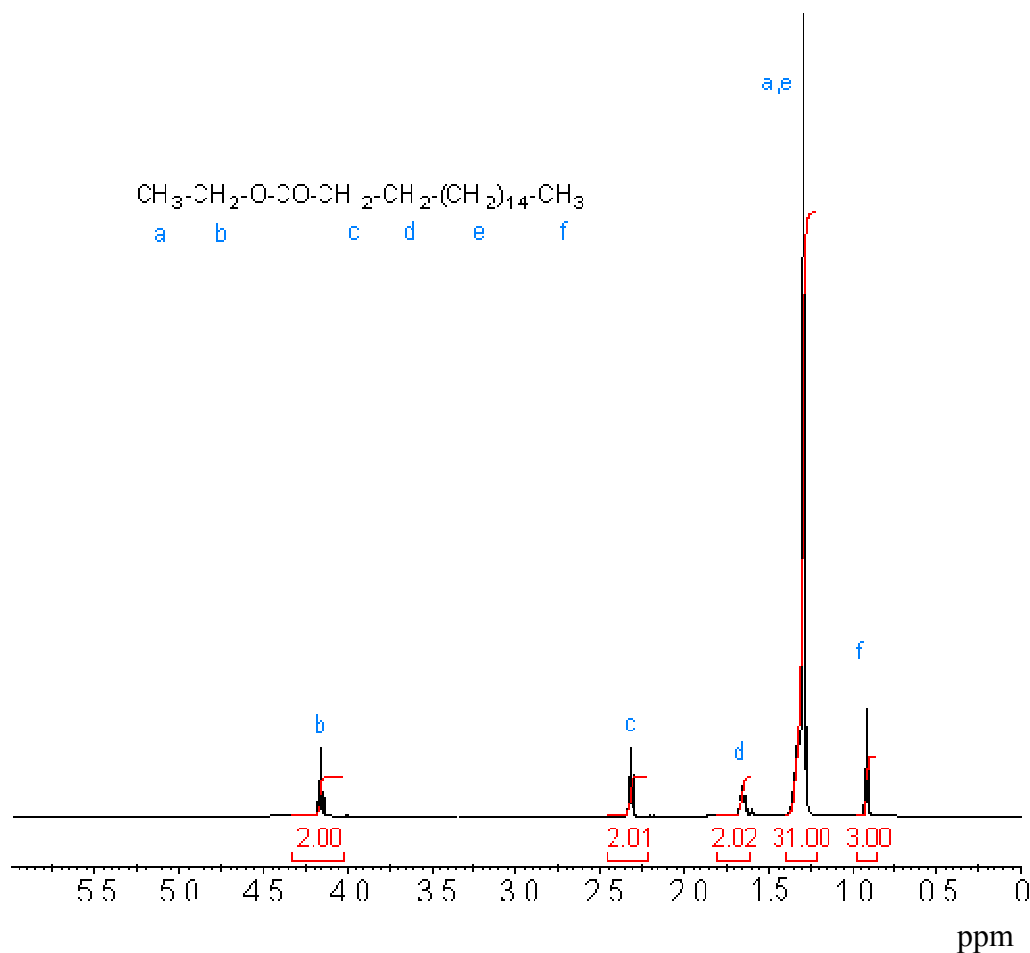


Figura 12 - Espectro integrado do etil-éster do ácido esteárico.
Fonte: Gunstone e Knothe (2007).

Dentre essas considerações foi possível calcular o rendimento qualitativo em porcentagem de etil-ésteres de ácidos graxos produzidos na reação de transesterificação por rota etílica, relacionando-se o valor da integral em δ 4,2 ppm e em δ 2,2 ppm, conforme a Equação 14:

$$R\% = \frac{\text{Val}_{4,2\text{ppm}}}{\text{Val}_{2,2\text{ppm}}} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que:

R%: rendimento da reação de transesterificação em porcentagem de etil-ésteres de ácido graxo produzidos;

Val_{i4,2ppm}: valor da integral em δ 4,2 ppm;

Val_{i2,2ppm} : valor da integral em δ 2,2 ppm.

Contudo, embora a maioria das reações seja conduzida com o maior cuidado e o processo de separação da glicerina seja eficiente, ainda pode permanecer uma pequena porcentagem indesejável de glicerina livre no biodiesel produzido. Esse resíduo precisa estar dentro de quantidades estreitas para não prejudicar o funcionamento dos motores de ciclo diesel, necessariamente permanecendo até 0,020% (p/p) no biodiesel, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2004). Logo, seu doseamento é parte integrante na análise da qualidade de qualquer amostra de biodiesel.

A quantificação da glicerina livre pelo método oficial é complexo e trabalhoso, podendo o resultado final perder em sensibilidade se a metodologia não for seguida com extrema cautela. Logo, é importante a proposição de outros modelos para a sua determinação.

Alguns modelos são fundamentados na espectrofotometria no UV (LOUZEIRO et al., 2006), na eletroforese capilar (GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007) e na cromatografia gasosa (RUPPEL; HALL, 2007). Todas essas técnicas inovadoras propuseram uma metodologia alternativa, mais sensível, reprodutível e uma tentativa de rápida resolução da quantidade de glicerina livre em amostras de biodiesel e ainda esbarram em certa complexidade na sua realização.

No estudo do espectro integrado de RMN de hidrogênio de amostras de biodiesel, nota-se a perfeita disposição dos diversos hidrogênios na molécula de biodiesel (Figura 13). Apesar disso, os hidrogênios pertencentes à glicerina ficam dispostos no espectro em deslocamentos específicos, sobrepostos pelos demais hidrogênios dos etil-ésteres de ácidos graxos, como os hidrogênios olefínicos, por exemplo. Logo, pode-se estimar que os hidrogênios sn-2 do glicerol estão em δ 5,3 – 5,2 ppm, juntamente com os hidrogênios olefínicos, sendo que em δ 4,17 – 4,33 ppm ficam dispostos os hidrogênios sn-1 e sn-3 (GUNSTONE; KNOTHE, 2007).

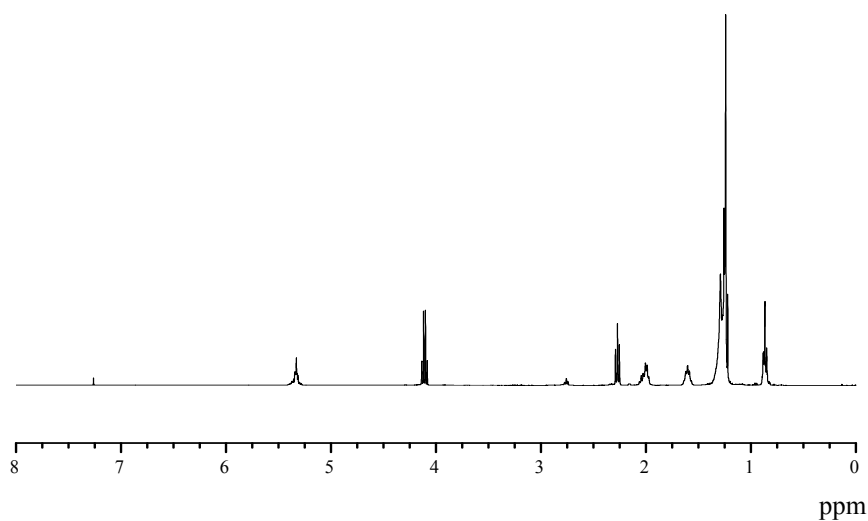


Figura 13 - Espectro do biodiesel etílico.
Fonte: Autor (2010).

Portanto, relacionando-se o valor da integral em δ 5,2 ppm e o valor da integral em δ 4,2 ppm é possível propor um modelo alternativo para o doseamento da glicerina livre em amostras de biodiesel.

Inicialmente, encontra-se o valor da variável r , conforme demonstrado na Equação 10.

Em seguida, subtrai-se o valor da integral em δ 5,2 ppm de r , dividindo-se o resultado por r novamente e também pelo peso molecular da glicerina (92,1 g/mol), conforme a Equação 15:

$$GL = \frac{Val_{i5,2ppm} - r}{r \cdot PM(\text{glicerina})} \quad (15)$$

Em que: GL é a concentração da glicerina livre na amostra; $Val_{i5,2ppm}$ é o valor da integral em δ 5,2 ppm e PM é o peso molecular da glicerina.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das determinações realizadas da glicerina livre pelo método oficial (AOCS, 1997) e por RMN de hidrogênio e também é calculado o coeficiente de variação (CV%) entre os dois valores.

Tabela 11 - Determinação de glicerina livre (GL) pelo método oficial e por RMN-H1 e coeficiente de variação entre os dois métodos.

Biodiesel	GL método oficial	GL RMN-H1	Média	D. Padrão	CV (%)
Canola	0,014	0,016	0,015	0,001	6,6
Algodão	0,020	0,015	0,017	0,003	17,6
Milho	0,015	0,017	0,016	0,001	6,2
*Soja-a ₁	0,018	0,016	0,017	0,001	5,8
*Soja-a ₂	0,015	0,013	0,014	0,001	7,1
*Soja-a ₃	0,016	0,020	0,018	0,002	11,1
SLR	0,015	0,013	0,014	0,001	7,1

* Três amostras de biodiesel de soja foram produzidas de três amostras de óleo de soja escolhidas randomicamente e designadas como: a1, a2 e a3, respectivamente.

* SLR = biodiesel de semente de limão rosa.

Na análise dos resultados obtidos, sabe-se que os erros existentes num processo de análises laboratoriais se devem a duas causas de variação: aos erros determinados ou sistemáticos que ocorrem regularmente, mais ou menos constantes em quantidade, podendo ser corrigidos, quando conhecidos. E aos erros indeterminados ou aleatórios que ocorrem de forma casual, não possuindo valores definidos, que só podem ser avaliados por procedimentos estatísticos (RAIJ; QUAGGIO; CANTARALLA, 1987).

Waeny (1980) descreveu um método que procura decompor a variância total através de um processo que utiliza componentes de variância associados à análise de variância, propondo o índice de repetitividade (r), em que a repetitividade é o valor máximo esperado para a diferença entre pelo menos dois resultados obtidos com a mesma amostra e o mesmo método, sob as mesmas condições, tais como mesmo operador, mesmo equipamento, mesma data, para as repetições.

Portanto, observa-se na Tabela 11 certas discrepâncias entre o valor da GL pelo método oficial e pelo modelo proposto por RMN. Isso se deve, provavelmente, às pequenas

distorções na aplicação do método de bancada, em sua complexidade na determinação da glicerina livre, resultando em discretos erros aleatórios. Por menores que sejam os arredondamentos nos cálculos e as pequenas falhas no manuseio da técnica de bancada, eles acabam se somando no decorrer da sua realização, interferindo no resultado final, onde se busca valores na ordem de milésimos, influenciando na repetitividade da análise pelo método tradicional. Isso pode ser comprovado pelos resultados obtidos do desvio padrão relativo (CV%) entre as duas metodologias, em que se observa grande variabilidade.

Porém, com o modelo proposto os erros aleatórios e consequentemente a repetitividade sofrem o mínimo de variação, o que torna o novo modelo uma técnica mais sensível na determinação da glicerina livre em qualquer amostra de biodiesel etílico.

4.5 Cálculo do índice de acidez por RMN de hidrogênio (REDA; COSTA; FREITAS, 2007a; modificado).

O índice de acidez mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos nas amostras de biodiesel e está relacionado à qualidade do processo de produção. Os novos sistemas de injeção nos motores do ciclo diesel trabalham com pressões e temperaturas mais elevadas, podendo ocorrer degradação mais rápida do biodiesel, aumentando o nível de acidez e acarretando problemas nos filtros (RAMADHAS; MURALEEDHARAN; JAYARAJ, 2005).

Assim, foi proposto o cálculo do índice de acidez por RMN de hidrogênio para qualquer amostra de biodiesel, pela correlação linear entre a relação hidrogênios olefínicos/alifáticos obtida do espectro de RMN-H1 integrado do biodiesel, propondo para isso um modelo matemático que equacionou as duas populações de hidrogênios estudadas, por meio de uma equação própria para o índice de acidez.

Assim, para o cálculo do índice de acidez, primeiramente, foi necessário encontrar o valor da variável Z, que representa os hidrogênios olefínicos do biodiesel aplicando-se para isso a Equação 16:

$$Z = \frac{L - R}{R} \quad (16)$$

Em que L e R são os valores das integrais em δ 5,2 e δ 4,2 ppm, respectivamente (Figura 9) e Z representa o valor calculado dos hidrogênios olefínicos.

Em seguida, foi encontrada a relação $R_{Z,a}$, a, conforme demonstra a Equação 17:

$$R_{Z,a} = \frac{Z}{a+b} \quad (17)$$

Em que $a+b$ é o valor da integral entre δ 1.0 e δ 0.5 ppm (Figura 9) e $R_{Z,a}$ é a relação hidrogênios olefinicos/alifáticos.

Por fim, o valor do índice de acidez é calculado pela Equação 18, que correlacionou a variável $R_{Z,a}$:

$$[IA = -301,22 (R_{Z,a})^2 + 17,007 (R_{Z,a}) + 0,5204 \quad [r^2 = 0,9520; r = 0,9757]] \quad (18)$$

É possível observar pelo modelo de ajuste quadrático que o coeficiente de determinação (r^2) é satisfatória, visto que o modelo explica 95,20% da variação dos dados.

Como exemplo, foi calculado o índice de acidez para o biodiesel produzido a partir do óleo vegetal de semente de limão rosa, gerando-se para isso um espectro de RMN de hidrogênio, conforme demonstra a Figura 14.

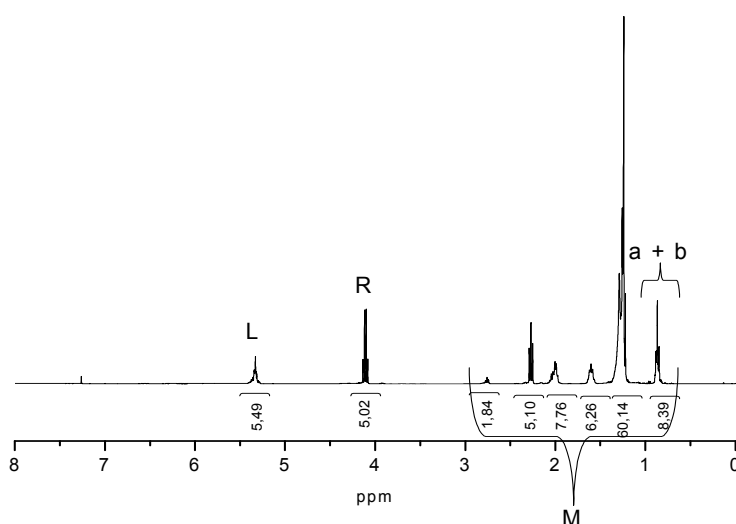


Figura 14 - Espectro integrado do biodiesel de semente de limão rosa.
Fonte: Reda; Costa e Freitas (2007).

- Cálculo do índice de acidez para o biodiesel de semente de limão rosa:

1. Cálculo de Z:

$$Z = 0,093$$

2. Cálculo de Rz, a:

$$Rz, a = 0.0111$$

3. Cálculo do índice de acidez:

$$IA = -301,22 (0,0111)^2 + 17,007 (0,0111) + 0,5204$$

$$IA = 0,67$$

Observa-se na Tabela 12 que a diferença na determinação do índice de acidez pode estar nas discretas oscilações na aplicação do método de bancada, que acabaram se somando e retornando valores discretamente discrepantes dos encontrados por RMN.

Tabela 12 - Determinação do Índice de Acidez pelo Método Oficial e por RMN de hidrogênio.

Biodiesel	Índice de Acidez AOCS	Índice de Acidez RMN-H1	Média	D. Padrão	CV (%)
Canola	0,60	0,75	0,67	0,075	11,1
Algodão	0,70	0,75	0,72	0,017	2,3
Milho	0,80	0,70	0,75	0,035	4,6
Soja	0,70	0,51	0,60	0,067	11,1
Girassol	0,70	0,76	0,73	0,021	2,8
*SLR	0,60	0,67	0,63	0,024	3,8

* SLR = biodiesel de semente de limão rosa.

* Amostras de biodiesel em duplicatas.

4.6 Cálculo do índice de saponificação por RMN de hidrogênio

Por meio do espectro integrado de RMN de hidrogênio de uma amostra de biodiesel (Figura 14) foi possível propor uma nova metodologia para o cálculo do índice de saponificação.

Inicialmente, para compor o cálculo do IS é necessário encontrar o índice de acidez por RMN de hidrogênio, conforme a Equação 18. Em seguida, calcula-se o peso molecular médio dos etil-ésteres de ácido graxo, conforme demonstrado na Equação 9.

E, finalmente, o índice de saponificação é calculado por meio da Equação 19, demonstrada a seguir:

$$\boxed{IS = IA \cdot PM \cdot \rho} \quad (19)$$

Em que: $\rho = R/L$ e equivale a variável de função normalizadora da Equação.

Como exemplo, foi calculado o índice de saponificação do biodiesel de soja (amostra 1), em que o primeiro passo foi encontrar o índice de acidez do biodiesel:

$$IA = 0,75$$

O valor do IA na aplicação da Equação 19 foi considerando apenas uma casa decimal. Em seguida foi encontrado o peso molecular médio dos etil-ésteres do biodiesel, estimado em:

$$PM = 312,1 \text{ g/mol}$$

Por fim, foi calculado o valor da variável ρ (conforme a Equação 19), cujo resultado foi:

$$\rho = 0,8214$$

Portanto, o índice de saponificação para o biodiesel de soja (amostra 1) foi calculado e o resultado encontrado é demonstrado abaixo:

$$IS = 0,7 \cdot 312,10 \cdot 0,8214$$

$$IS = 179,4 \text{ mgKOH/g}$$

A Tabela 13 mostra os resultados encontrados do índice de saponificação para algumas amostras analisadas pelo método oficial e por RMN de hidrogênio.

Tabela 13 - Determinação do índice de saponificação pelo método oficial e por RMN de hidrogênio.

Amostras	G	S	C	M	A	F	P
Métodos							
AOCS	183,0	106,0	179,0	188,0	185,0	79,0	202,0
RMN-H1	179,4	107,5	184,1	196,9	181,7	72,8	190,7
Média	181,2	106,7	181,5	192,4	183,3	75,9	196,3
D. Padrão	1,8	0,75	2,55	4,45	1,65	3,1	5,65
CV (%)	0,99	0,70	1,40	2,31	0,90	4,0	2,8

G= biodiesel de girassol; S= biodiesel de soja; C= biodiesel de canola; M= biodiesel de milho; A= biodiesel de algodão; F= biodiesel de gordura de frango; P= biodiesel de gordura de porco.

Os resultados encontrados demonstram que há compatibilidade entre o modelo proposto e o método oficial e que a aplicabilidade do novo modelo foi satisfatória para as amostras de biodiesel étlico pesquisadas.

4.7 Estudo da estabilidade à oxidação do biodiesel através do Rancimat

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel de óleo de soja executados no Rancimat 743. As Figuras 15 e 16 mostram, respectivamente, curvas de oxidação das amostras de biodiesel sem a adição de antioxidante e com a adição de 4.000 mg.kg^{-1} de SAIB, teor que resultou no maior aumento da estabilidade à oxidação.

Tabela 14 - Resultados de estabilidade à oxidação executados no Rancimat 743.

Teor de SAIB (mg.kg^{-1})	Ponto de indução (h)		
	Leitura 1	Leitura 2	Média
0	0,90	0,92	0,91
1.000	0,99	0,96	0,97
2.000	1,04	0,94	1,04
3.000	1,01	1,05	1,03
4.000	1,01	1,15	1,08
5.000	1,05	1,06	1,02

Verifica-se pelos dados da Tabela 14 que o SAIB teve um efeito positivo mínimo no sentido de evitar a oxidação do biodiesel e conformar as amostras à especificação da ANP, ou seja, no mínimo 6 horas de tempo de indução. O maior tempo de indução foi obtido com a adição de 4.000 ppm do antioxidante, resultando um aumento médio de 15,7% em relação ao valor determinado na amostra de biodiesel sem antioxidante. Entretanto tal aditivação não se mostrou adequada para a finalidade proposta, ou seja, atingir o limite mínimo exigido.

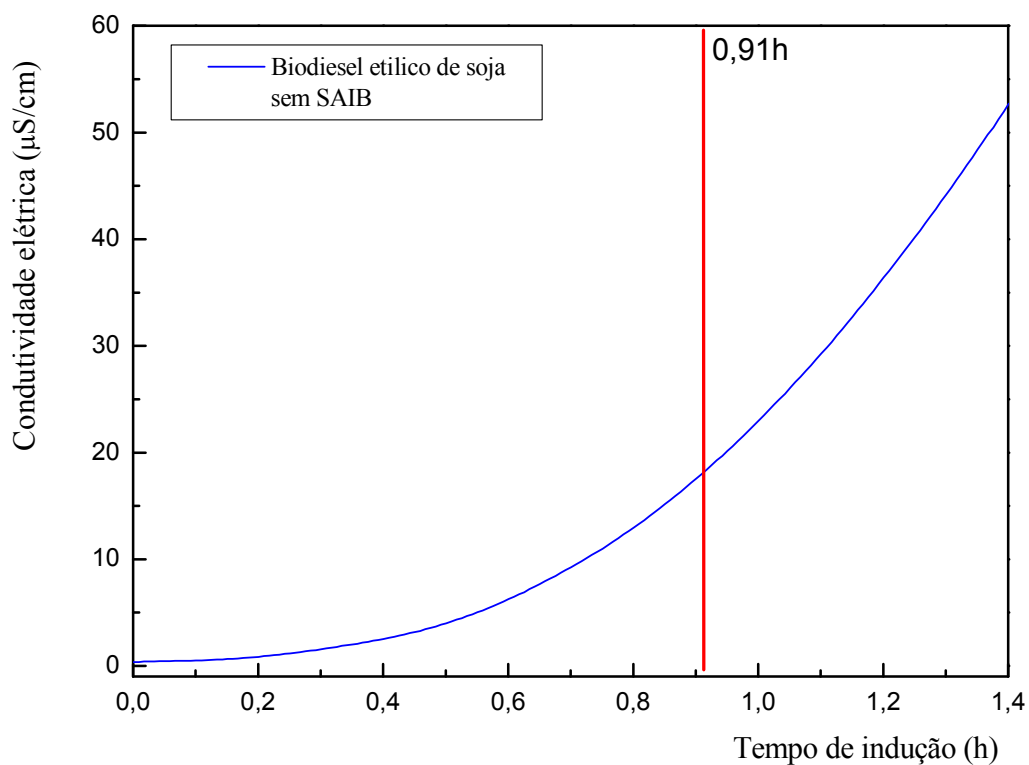


Figura 15 - Curva de indução obtida para o biodiesel etílico de soja sem a adição de SAIB.

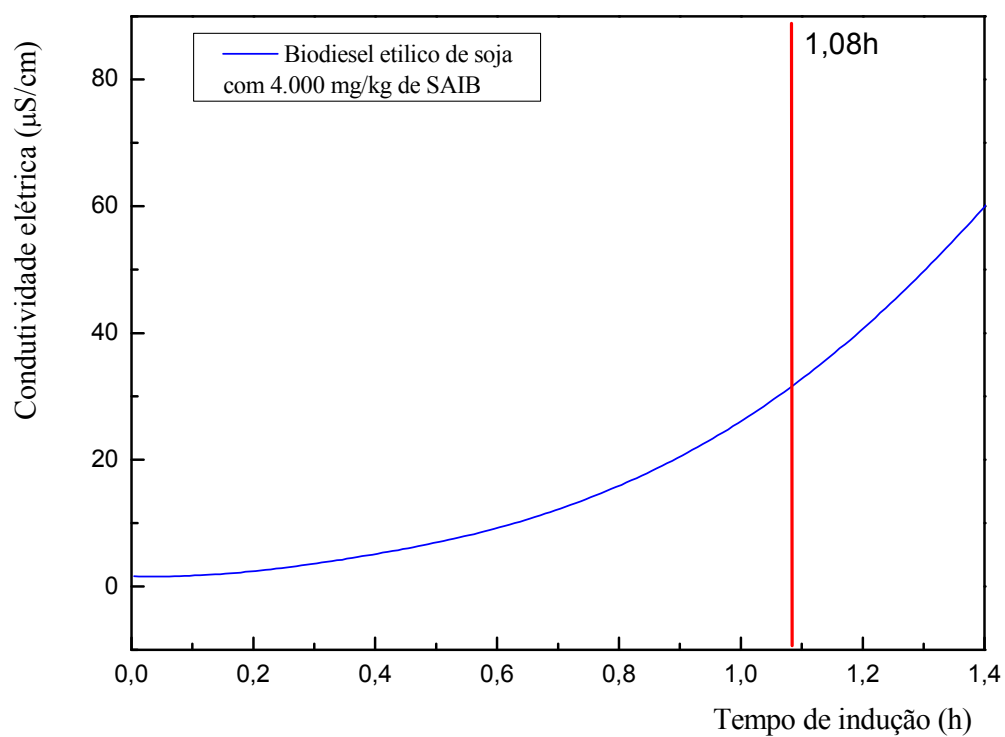


Figura 16 - Curva de indução obtida para o biodiesel etílico de soja com adição de 4.000 mg/kg de SAIB.

A importância desses resultados mostra que, embora existam muitas publicações a respeito do efeito de antioxidantes naturais e artificiais na estabilidade de óleos e gorduras utilizados na alimentação, os efeitos no comportamento de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos utilizados como biodiesel ainda são pouco conhecidos e imprevisíveis (MITTELBAACH; SCHÖBER, 2003). Simkovsky e Ecker (1999), por exemplo, avaliaram o efeito de diferentes antioxidantes no período de indução de ésteres metílicos de óleo de canola, a diferentes temperaturas, mas não encontraram melhoras significativas.

Para alguns autores, os métodos de estabilidade acelerada como o do Rancimat são discutíveis e de validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, altera-se o mecanismo da oxidação (FRANKEL; MEYER, 2000).

Assim, os resultados obtidos podem sofrer desvios dos valores reais, já que o comportamento do éster nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor prático. Apesar das dificuldades de se avaliar a eficiência de antioxidantes pelos métodos acelerados em altas temperaturas, o índice de estabilidade oxidativa tem se mostrado de grande utilidade para comparar alterações na composição em ácidos graxos e efetuar controle de qualidade de processamento e de matéria-prima. Por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o trabalho e o consumo de reagentes (ANTONIASSI, 2001).

Experimentos sobre a estabilidade à oxidação em amostras de biodiesel metílico de óleo de soja foram também efetuados sendo consideradas apenas algumas concentrações de SAIB adicionado. A Tabela 15 contém os resultados obtidos. As Figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, curvas de oxidação das amostras de biodiesel metílico sem a adição de antioxidante e com a adição de 1.500 mg.kg^{-1} de SAIB, teor que resultou no maior aumento da estabilidade à oxidação.

Tabela 15 - Resultados de estabilidade à oxidação do biodiesel metílico de soja, executados no Rancimat 743.

Teor de SAIB (mg.kg^{-1})	Ponto de indução (h)		
	Leitura 1	Leitura 2	Média
0	2,58	2,60	2,59
500	2,34	2,35	2,34
1.000	2,33	2,37	2,35
1.500	2,82	2,94	2,88
2.000	2,50	2,74	2,62

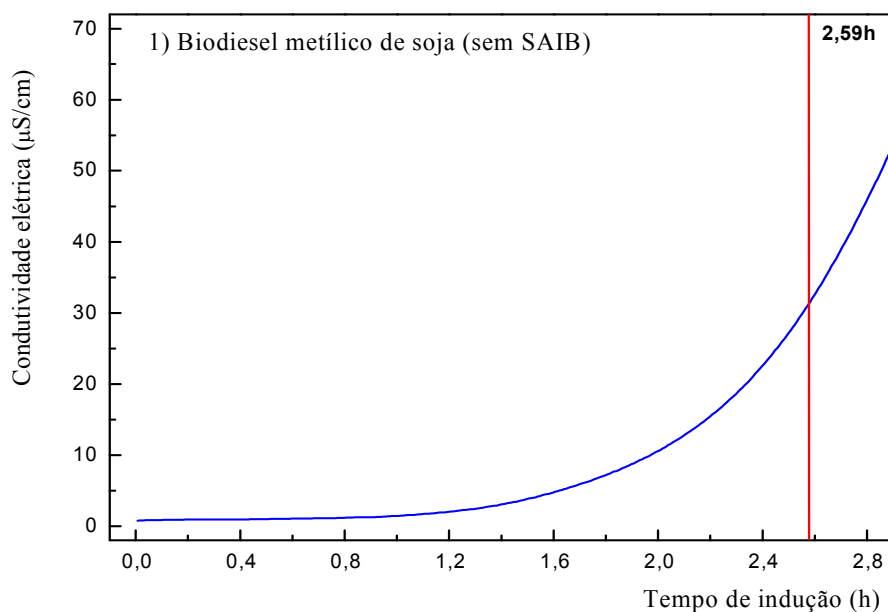


Figura 17 - Curva de indução obtida para o biodiesel metílico de soja sem a adição de SAIB.

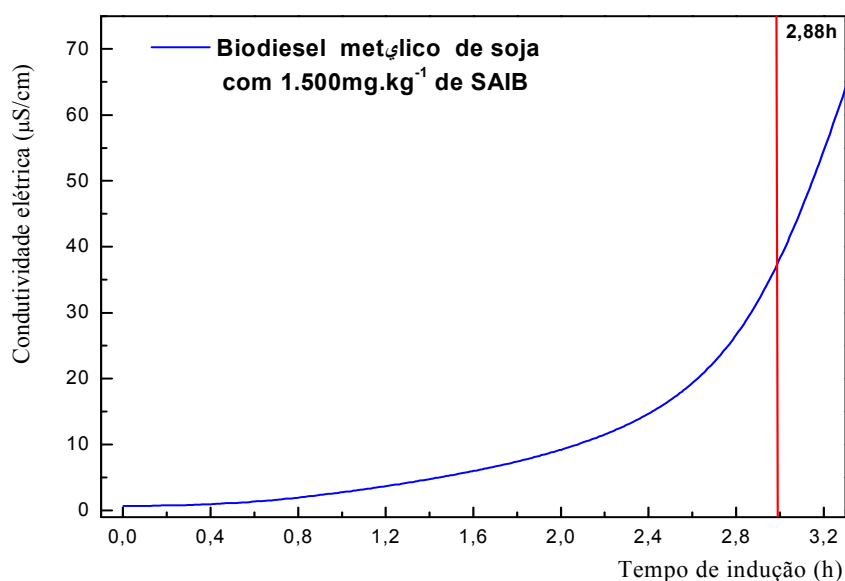


Figura 18 - Curva de indução obtida para o biodiesel metílico de soja a adição de 1.500mg.kg^{-1} de SAIB.

No caso da amostra obtida via rota metilica, os valores expressos na Tabela 15 confirmam que a aditivaco com SAIB não permitiu ao biodiesel atingir o valor mínimo da estabilidade  oxidao exigido, conforme acima discutido. Entretanto, percebe-se que a rota de processamento do biodiesel influenciou aquele parâmetro, pois apresentou um valor de cerca de 62% maior do que o melhor resultado obtido para o biodiesel etílico. Estudo efetuado por Du Plessis; De Villiers e Van Der Walt (1985), envolvendo a estabilidade  oxidao de

ésteres metílicos e etílicos de óleo de girassol determinada através do Rancimat mostra que a estabilidade dos primeiros, sem a adição de antioxidantes, é maior do que aquela dos segundos. No trabalho dos autores em tela, o período de indução dos ésteres metílicos estudados foi aproximadamente 52% maior do que o valor observado para os ésteres etílicos. Isto sugere que tais ésteres são menos estáveis que os metílicos.

4.8 Resultados das análises térmicas efetuadas no biodiesel

A curva TG/DTG para a amostra de biodiesel etílico de óleo de soja é mostrada na Figura 19.

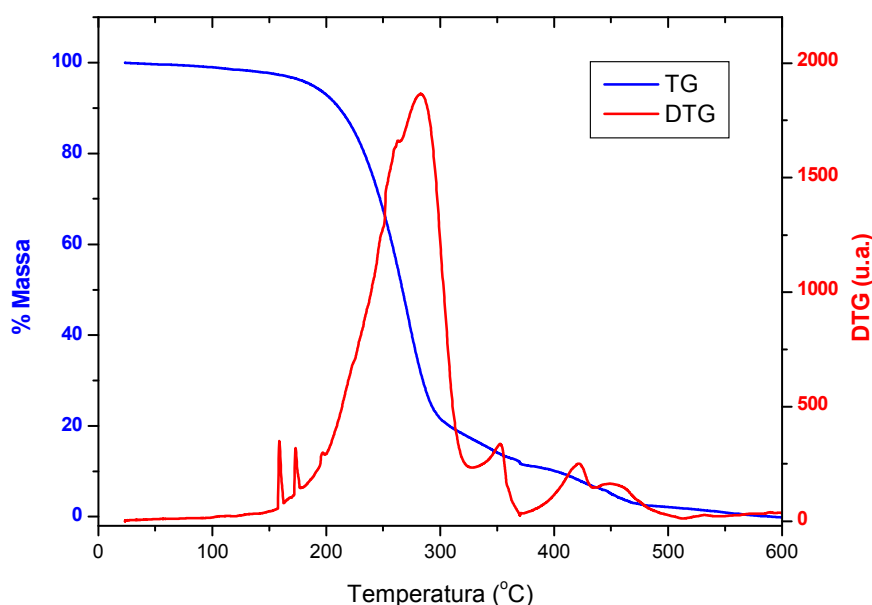


Figura 19 - Curva TG/DTG para o biodiesel etílico de óleo de soja.

A curva TG da Figura 19 expressa o processo de decomposição térmica e de massa do biodiesel etílico de óleo de soja em razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A decomposição inicia ao redor de 179°C e termina em 326°C . O pico da derivada primeira é atribuído a decomposição dos ésteres etílicos (RODRIGUEZ, SIERES, VERHELST). Este comportamento é típico para os ésteres etílicos de óleo de soja, sendo que a posição do pico

de decomposição derivado pode variar de acordo com a taxa de aquecimento utilizada (Referencias).

Em complementação ao estudo da estabilidade à oxidação efetuada através do Rancimat previamente descrito, a técnica de análise térmica foi também utilizada para investigar a decomposição térmica do biodiesel etílico de óleo de soja aditivado com diferentes teores de SAIB. As Figuras 20 e 21 apresentam respectivamente as curvas TG e DTG das amostras de biodiesel sem e com aditivação de SAIB.

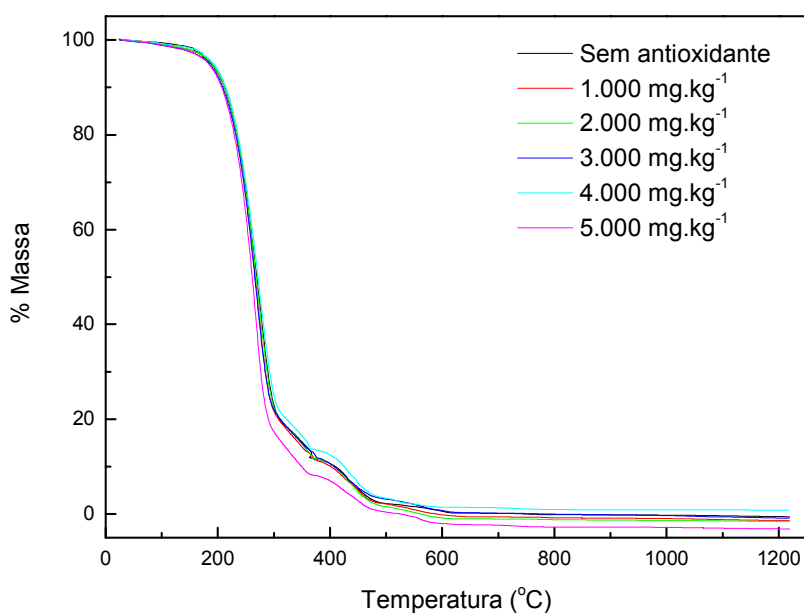


Figura 20 - Curvas TG para amostras de biodiesel sem e com aditivação de SAIB.

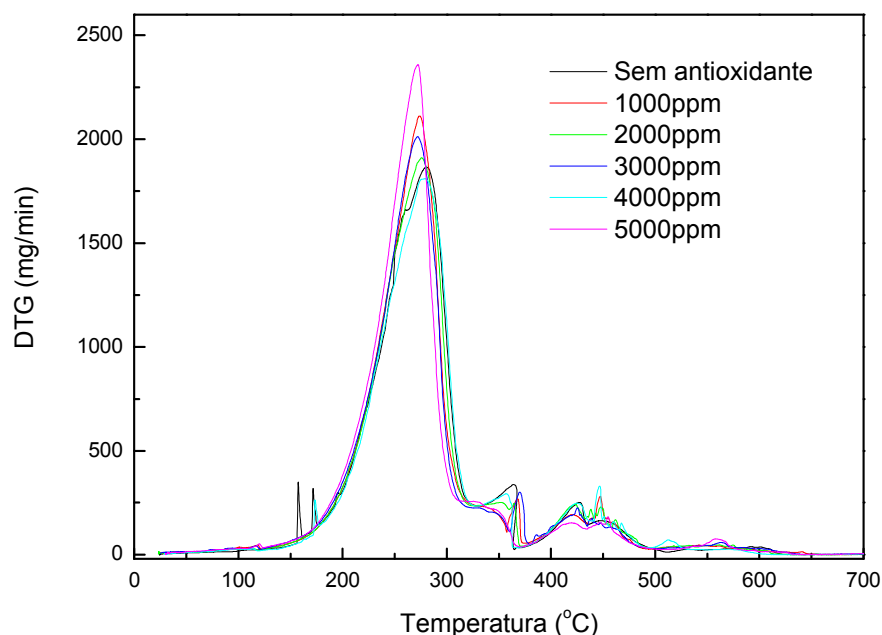


Figura 21 - Curvas DTG para amostras de biodiesel sem e com aditivção de SAIB.

A observação das curvas de TG da Figura 20 mostra uma grande similaridade no comportamento de decomposição das amostras de biodiesel etílico de óleo de soja sem SAIB ou com diferentes teores desse antioxidante. Uma análise das curvas DTG através do *software* Origin, permitiu obter as informações contidas na Tabela 16. Para comparação, a última coluna da tabela repete os valores dos tempos de indução obtidos nos estudos de estabilidade à oxidação da Tabela 16.

Tabela 16 - Dados obtidos das curvas DTG através do *software* Origin.

Teor de SAIB (mg.kg ⁻¹)	Pico decomposição (°C)	Início (°C)	Fim (°C)	Área	Altura mg/min	Tempo de indução (h)
0	280,38	179	329	174.073	1.865,67	0,91
5.000	271,04	75	315	173.347	2.358,15	1,02
2.000	275,77	119	327	173.162	1.909,96	1,02
1.000	273,83	129	333	172.959	2.112,3	0,97
3.000	271,80	126	325	171.195	2.012,29	1,03
4.000	279,02	180	320	170.619	1.810,11	1,08

As curvas DTG da Figura 21 correspondem às derivadas primeiras das curvas TG da Figura 20. Os picos de decomposição delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pelas amostras. Assim, quanto maior a área sob o pico, maior a alteração foi sofrida pela amostra. Com base nesse argumento, os dados da Tabela 16 mostram que a área sob a curva de 4.000 mg.kg^{-1} de SAIB é cerca de 2% menor do que aquela observada no biodiesel sem antioxidante, sendo também menor do que as áreas das outras amostras contendo diferentes proporções do aditivo. Desta forma, sofreu menor alteração durante a programação de temperatura a qual foi submetida. Isto é coerente com o tempo de indução registrado para 4.000 mg.kg^{-1} de SAIB, conforme a Tabela 16. Logo, o antioxidante mostrou ter uma influência na degradação térmica do biodiesel etílico de soja. Conforme discutido anteriormente, tal influência não foi suficiente para que o biodiesel atenda as especificações mínimas da legislação nacional quanto à estabilidade e à oxidação.

4.9 Análise da Ação do Antioxidante SAIB por Isoterma

A Figura 22 mostra a curva isoterma TG da amostra de biodiesel, em que se procurou observar a variação da perda de massa do biodiesel em função do tempo em 6 horas, a temperatura de 110°C . A temperatura e o tempo foram selecionados em função da metodologia sugerida pela ANP (Método Rancimat) e 6 horas refere-se ao tempo mínimo que o biodiesel deve suportar nas condições do ensaio sem sofrer oxidação. Os resultados da perda de massa do biodiesel são mostrados na Tabela 17, onde é possível notar que a amostra de biodiesel com 4000 ppm de SAIB teve a menor perda de massa, durante o processo isotérmico. A amostra de 1000 ppm teve uma perda de massa inicial importante em torno de 90 min de aquecimento (16,46%), o que não se verificou com as outras amostras. Esses resultados corroboram com os resultados encontrados pelas curvas TG/DTG e também pelo método utilizando-se o Rancimat.

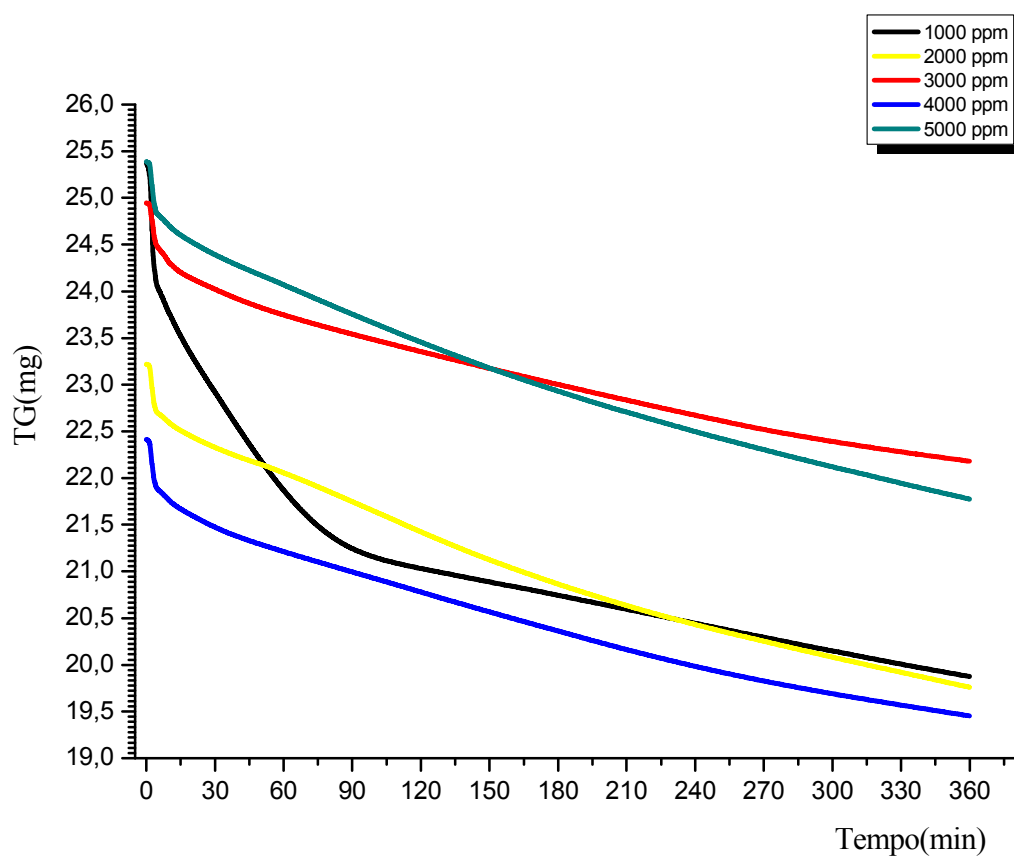


Figura 22 – Curva TG da isoterma do biodiesel de soja.

Tabela 17 - Perda de massa em porcentagem no final da isoterma de 6 horas.

Amostra	Perda de massa em %
1000 ppm	21,98
2000 ppm	14,87
3000 ppm	13,16
4000 ppm	11,02
5000 ppm	14,37

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos dos experimentos executados neste trabalho, pode-se concluir que:

É possível se produzir biodiesel etílico de óleo da semente de limão rosa, uma matéria-prima exótica e fonte alternativa de óleo para a produção de biodiesel;

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H1) pode substituir técnicas analíticas tradicionais no controle da qualidade de amostras de biodiesel com precisão satisfatória;

O novo modelo para o cálculo do índice de iodo, fundamentado na RMN-H1, de amostras de biodiesel obtidas por rota etílica, demonstrou boa correlação com a metodologia oficial, podendo ser uma alternativa no cálculo desse parâmetro;

Os modelos criados a partir da RMN-H1 para os cálculos dos índices de acidez e saponificação, bem como a quantificação da concentração de glicerina livre no biodiesel, resultaram em valores equivalentes àqueles obtidos com metodologias tradicionais de bancada. Nesse aspecto, o programa JV.NH-1 demonstrou ser uma ferramenta útil para a execução dos cálculos em tela;

As análises condutivimétricas efetuadas em amostras de biodiesel etílico e metílico de óleo de soja aditivadas com o antioxidante Isobutirato Acetato de Sacarose - SAIB, revelaram que este produto pode melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel mas neste estudo específico não permitiu que as amostras estudadas atinssem o tempo mínimo de 6 horas estabelecido pela ANP para aquele parâmetro;

As análises de TG/DTG mostraram que a adição de 4.000 mg.kg^{-1} de antioxidante ao biodiesel proporcionou uma melhor resistência à oxidação e/ou à degradação térmica do biodiesel, resultado coerente com aquele obtido através da análise condutivimétrica;

O comportamento térmico do biodiesel etílico de soja puro, determinado através de AT mostrou que sua decomposição ocorre aproximadamente entre 178 e 330°C, faixa de temperatura similar aquelas descritas em outros trabalhos sobre biodiesel encontrados na literatura;

A Ressonância Magnética Nuclear e a Análise Térmica são metodologias analíticas importantes a serem usadas nas análises qualitativas e quantitativas de qualquer amostra de biodiesel obtido por rota etílica, visto sua rapidez e precisão em comparação com técnicas convencionais.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a aplicação da RMN-H1 nas determinações de outros parâmetros característicos do biodiesel, com destaque para o teor de éster e de glicerina livre, além da validação dos resultados obtidos através de comparações com análises cromatográficas tradicionais.
- Investigar a cinética de decomposição térmica do biodiesel aditivado com antioxidante, através de AT, sob variadas taxas de aquecimento e atmosferas.
- Determinar os parâmetros analisados neste trabalho, desta feita em amostras de biodiesel obtidas por alcoólise metílica, através de AT e RMN-H1.
- Estudar os mecanismos de atuação de antioxidantes, a exemplo do SAIB, em amostras de biodiesel obtidas por alcoólise etílica e metílica.

7 REFERÊNCIAS

ABIPECS. Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br>>. Acesso em 2008.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. et al. New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 80, p. 601-604, 2003.

AJEWOLE, K.; ADEYEYE, A. Characterization of Nigerian citrus seed oils. **Food Chemistry**, v. 47, p. 77-78, Sept. 1993.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria 310/200. Resolução N° 7/2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petro/legisbiodiesel.asp>>. Acesso em 2007.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 42/2004. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_42.pdf>. Acesso em 2008.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353, 2001.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n° 482/1999. Publicado em 20 de junho de 2000.

AOCS. American Oil Chemist Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 5. ed. v. 1-2, 1997.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Method D-6751 03a, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. 2007.

ATHAYDE-FILHO, P. F. Estudos de Sementes Não-Convencionais Para Obtenção Biodiesel - Caracterização do Biodiesel de Melão (*Cucumis melo* L). Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Estudos%20de%20Sementes24.pdf>> Acesso em 2009.

BLT – Bundesanstalt für Landtechnik, Wieselburg. Stability of Biodiesel Used as a Fuel for Diesel Engines and Heating Systems – Summary Report., Austria, 2003.

BÁNKUTI, F. I. **O Sistema Agroindustrial da Carne Bovina e o Subsistema das Carnes Especiais**. Trabalho de conclusão do curso de zootecnia: Universidade de São Paulo, maio de 1999.

BIOAN. BIODIESEL ANALYTICAL METHODS. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge>> Acesso em 2008.

CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y.; CARNEIRO, E. B. B. ¹H NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” Lemon (*Citrus limon*). **Ann. Magn. Reson.** v. 4, n. 3, p. 64-68, 2005.

CARRASCO, F.; **Thermochimica Acta**. v. 287, n. 115, 1996.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Gasi, T. M. T. **Caracterização, reaproveitamento e tratamento de resíduos de frigoríficos, abatedouros e graxarias**. São Paulo: CETESB, 2006.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J. et al. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2185- 2188, 2005.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. Universidade Federal da Paraíba. Tese, 2006. 121p.

DE VILLIERS J. B. Y. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n. 62, v. 4, p. 748-752, 1985

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, 2006.

DEMIRBAS, A. Energy Conversion and Management. 2002, 44, 2093. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/30.pdf> . Acesso em janeiro de 2009.

DUNN, R. O.; Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071– 1085. 2005.

DU PLESSIS, L. M.; DE VILLIERS, J. B. M.; VAN DER WALT, W. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, n. 62, p. 748, 1985.

DURÁN, A.; LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ–FERNÁNDEZ, J. Neural Networks Estimation of Diesel Particulate Matter Composition from Transesterified Waste Oils Blends. **Fuel**, v. 84, p. 2080-2085, 2005.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.; NEIVA, J. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 30, p. 1-8, 2005.

FERNANDES, J. B.; DAVID, V.; FACCHINI, P. H. et al. Extrações de Óleos de Sementes de Citros e Suas Atividades Sobre a Formiga Cortadeira *Atta Sexdens* e seu Fungo Simbionte. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1091-1095, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S. da; SCABIO, A. Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Quím. Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **J. Scie. Food Agric.**, v. 80, n. 13, p. 1925-1941, 2000.

GALVÃO, L. P. F. C. Avaliação Termooanalítica da Eficiência de Antiooidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação, 2007. 117p.

GERPEN, J. V. Biodiesel Processing in Production. Fuel Processing Technology. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GIANNUZZO, A. N.; NAZARENO, M. A.; MISHIMA, H. T. et al. Extracción de Naringina de Extracción de Naringina de Citrus paradisi L. Estudio comparativo y optimización de técnicas extractivas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p.257-261, 2000.

GONÇALVES FILHO, L. C.; MICKE, G. A. Determinação de Glicerina Total em Amostras de Biodiesel por Eletroforese Capilar. **Revista Analytica**, n. 30, p. 82-88, 2007.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. High Resolution ¹H Nuclear Magnetic Resonance in the Sstudy of Edible Oils and Fats. **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, p. 328 – 338, 2001.

GUNSTONE, F. D.; KNOTHE, G. H. NMR Spectroscopy of Fatty Acids and their Derivatives. 2007. Disponível em: <<http://www.lipidlibrary.co.uk/ms/masspec.html>> Acesso em 2007.

HILBER, T.; AHN, E.; BDI A. et al. Experience of Truck Fleets with Biodiesel made from Animal Fats as Compared to Rapeseed Oil Methyl Ester. 2006. Disponível em: <<http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdf/files/papers/035f.pdf>> Acesso em 2007.

HKET. Hong Kong Economic Times. Twenty Minibuses will Try Biodiesel in October. 1999. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html>. Acesso em 2008.

HU, J.; DU, Z.; TANG, Z.; MIN, E. Study on the solvent power of a new green solvent: biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 24, p. 7928-7931. 2004.

IAL (Instituto Adolfo Lutz). **Normas Físico-Químicas para Análise de Alimentos**. 4. ed. São Paulo, IAL, 2005.

ICEPA (Informativo do Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola) . Disponível em: <http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/situacao_das_safras_09_10.htm?option=com_content&view=article&id=1215:agropecuaria-catarinense-tem-cenario-positivo-para-2010&catid=34:noticias-epagri&Itemid=51>. Acesso em 2010.

JOAO, J. J.; OLIVEIRA, D. C. Aproveitamento do Rejeito da Gordura de Suínos para Síntese de Biodiesel. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.

JORDANOV, D. I.; PETKOV, P. S.; DIMITROV, Y. K. et al. Methanol Transesterification of Different Vegetable Oils. **Petroleum & Coal**, v. 49, n. 2, p. 21-23. 2007.

JUAN-QING, C.; ZHENG-JU, Z.; FAN, P. The Study on the Constituents of Leaf Essential Oils in *Citrus Limonia* Osbeck. **Acta Botanica Sinica**, v. 30, n. 2, p. 226-228, 1988.

JUNGMEIER, G.; KÖNIGHOFER, K. Biodiesel Produced from Animal Fat in Styria – Potentials, Costs and Greenhouse Gas Reduction. Disponível em: <[http:// www.biodiesel-intl.com/img/pdf-Files/REFIT.pdf](http://www.biodiesel-intl.com/img/pdf-Files/REFIT.pdf)>. Acesso em 2008.

KIM, S. M.; CHEN, P.; MCCARTHY, M. J., et al. Fruit Internal Quality Evaluation using ON – line Nuclear Magnetic Resonance Sensors, **J. Agric. Eng Res.**, v. 74, p. 293 – 301, 1999.

KINNEY, A. J.; CLEMENTE, T. E. Modifying Soybean Oil for Enhanced Performance in Biodiesel Blends. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1137-1147, 2005.

KNOTH, G.; Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, 2006.

KNOTHE, G. Oxidative stability of biodiesel. 6 Fuel Properties. In KNOTHE, G., GERPEN, J.V., KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press, 2005

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos Óleos Extraídos das Sementes de Laranja e Maracujá como Aproveitamento de Resíduos Industriais. **In: Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Curitiba: PUC, 2003.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N.; SANTOS, J. C. O. Caracterização Térmica e Oxidativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão. 2007. Disponível em: <www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T20.pdf> Acesso em 2009.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Rosenira Serpa da Cruz. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, v. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOUZEIRO, H. C.; SILVA, F. C.; MOUZINHO, A. M. C. et al. Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/DeterminacaoTeor12.pdf>> Acesso em 2007.

LUTTERBACH, M.; BARRETO, A.; TOMACHUK, C. R., et al. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5. Anais do Congresso da RBT, pág. 210 a 206, Brasília – DF, 2007.

MA, F.; HANNAB, M. A. Biodiesel Production: A Review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

MANNINA, L.; SOBOLEV, A. P.; SEGRE, A. Olive Oil as Seen by NMR and Chemometrics. **Spectroscopy Europe**. 2003.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G. ; NACIUK, F. F. et al. A Química, os Processos de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica**, n.33, 2008.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p.1-21, 2004.

METHROM UK. Disponível em <<http://www.laboratorytalk.com/news/mea/mea657.html>>. Acesso em Maio de 2010.

MITTELBAACH, M.; SCHOBBER, S. The Influence of Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel, **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 80, p. 817-823, 2003.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: IEditora, 2002.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D. Z.; CAITANO, M. Biodiesel Obtido a Partir de Rejeito de Gordura Animal. In: 2º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. v. 1, p. 743-747, 2005.

NASCIMENTO, M. G.; NETO, P. R. C.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de Óleos e Gorduras. **Biotecnologia e Desenvolvimento**, v. 19, p. 28-31, 2001.

NUNES, F.G. Otimizando o Processamento de Aves. **Catálogo Brasileiro de Produtos e Serviços**, v. 8, p. 106-119, 1998.

OJEDA DE RODRIGUEZ, G.; MORALES DE GODOY, V.; GONZÁLEZ DE COLMENARES, N. et al. Composition of Venezuela Lemon Essential Oil *Citrus limon* (L.) Burm.F. **Rev. Fac. Agron.**, v. 15, p. 343-349, 1998.

PAO, M. KMB Tests Biodiesel Made from Pork Fat, It Can Decrease Black Smoke by 7%. 1999. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html>. Acessado em 2008.

PARENTE, E. J. de S.; SANTOS JUNIOR, J. N.; PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JUNIOR, E. J. de S. Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. Disponível em: <<http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/artigos/025gordura-animal.htm>>. Acesso em 2009.

PRANKL, H.; WÖRGETTER M.; RATHBAUER, J. Fourth Biomass Conference of the Americas, Oakland, 1999.

RAIJ, B.V; QUAGGIO, J.A; CANTARALLA, H. **Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C.; JAYARA. J. S. Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl Esters of Rubber Seed Oil. **Renewable Energy**, v. 30, p. 1789-1800, 2005.

REDA, S. Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Dissertação, 2004.

REDA, S. Y. Estudo de Antioxidantes e o Seu Possível Efeito Protetor em Óleos Vegetais Sob Aquecimento, **Rev. Cien. Tec. Alim**, Ref. 4391-09, no prelo.

REDA, S. Y.; COSTA, B; FREITAS, R. J. S. VILLALBA, J. A.; ANAISSI, F. J. Avaliação Termoanalítica do Isobutirato Acetato de Sacarose como Antioxidante em Biodiesel, **Semina-**

Ciências Exatas e Tecnológicas, 2010, no prelo.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Caracterização do Polímero do Óleo de Girassol Obtido por Aquecimento. **Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.**, v.12, n. 2, 2006.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I.B.; CARNEIRO, E. B. B. ¹H NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” Lemon (*Citrus limon*). **Ann. Magn. Reson.**, v. 4, n. 3. p.64-68, 2005.

REDA, S. Y.; SAUER, E.; BATISTA, E. A. C. et al. Caracterização dos Óleos das Sementes de Limão Rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e Limão Siciliano (*Citrus limon*), um Resíduo Agroindustrial. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 25, n. 4, P.672-676, 2005.

REDA, S. Y; COSTA, B; FREITAS, R.J.S. Aplicação do Programa JV.NH-1 na Análise da Qualidade do Biodiesel Etílico de Limão Rosa, Uma Fonte Não Convencional. **Revista Analytica**, n. 48, p. 90-94, 2010.

REDA, S. Y; COSTA, B; FREITAS, R. J. S. **Determinação do Índice de Acidez por RMN-¹H do Biodiesel Etílico de Milho.** Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/23.pdf> Acesso em 2007a.

REDA, S. Y; COSTA, B; FREITAS, R.J.S. Determinação da glicerina livre em amostras de biodiesel etílico por RMN de hidrogênio. **Rev. Analytica**, v. 43, p. 86-90, 2008.

REDA, S. Y; COSTA, B; FREITAS, R.J.S. Determination of Iodine Value in Ethylic Biodiesel Samples by 1H-NMR. **Ann. Magn. Reson.**, v. 6, n. 3, p. 69-75. 2007b.

RIGO, E. **Aplicação de Lipases como Auxiliar no Pré-Tratamento de Efluentes de Frigoríficos de Suínos e Bovinos.** Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Dissertação, 2004. p. 95.

RODRIGUES FILHO, M. G.; DANTAS, M. B.; VASCONCELLOS, A. F. F et al. Perfil Oxidativo do Biodiesel de Algodão (B100) Puro e Aditivado com Cardanol Hidrogenado, Antes e Após Tratamento Térmico. Congresso, 2007. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/12.pdf>. Acesso em 2009.

ROSILLO-CALLE, F. Proceedings of the Fourth Biomass Conference of the Americas: Biomass—A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products. **Pergamon Press**, v. 2, p. 587-588, 1999.

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100 por Cromatografia a Gás. **Revista Analytica**, n. 30, p.90-95, 2007.

SAAD, E. B. **Etanolise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação, 2005. p.115.

SANT’ANNA, J. P. Biodiesel Obtido a Partir de Rejeito de Gordura Animal. **Química e Derivados**, v. 414, 2003.

SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: A Review. **J.Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1997.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Ésteres Etilícos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol**. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação, 2005. p.78.

SILVA, E. B.; TANURE, L. P. P.; SANTOS, S. R. et al. Sintomas visuais de deficiências nutricionais em pinhão-manso. **Pesq. agropec. bras.**, v. 44, n. 4, p. 392-397, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6. ed. New York: Willey, 1998.

SIMKOVSKY, N. M.; ECKER, A. **Kohle**, v. 115, p. 317, 1999.

STELLA, S. O Biodiesel é Nosso. Jornal da USP, 2003. Disponível em: <<http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2003/jusp669/pag0809.htm>> Acesso em 2007.

TAO, S. KMB: Biodiesel Effective to Protect Enviroment, Journey to Forever. 1999. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html>. Acesso em 2008.

TECPAR. Relatório Técnico do Projeto de Pesquisa MCT - FINEP/ FNDCT/CT-ENERG, Convênio 01.04.0564-00, **Instituto de Tecnologia do Paraná**, Tecpar, Curitiba, 2007.

THURM, F. Aspectos Tecnológicos e Comerciais da Produção. 2006. Disponível em: <www.ahkbrasil.com/inwent/IVForum/FritzThurm.pdf> Acesso em 2009.

VIGLI, G.; PHILIPDIS, A.; SPYROS, A., et al. Classification of Edible Oils by Employing ³¹P and ¹H NMR Spectroscopy in Combination with Multivariate Statistical Analysis. A Proposal for the Detection of Seed Oil Adulteration in Virgin Olive Oils, **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, n. 19, p. 5715 – 5722, 2003.

WAENY, J. C. C. **Programas Interlaboratoriais: Introdução a Metodologia e Análise de Resultados**. São Paulo: IPT, 1980.

WENDHAUSEN, P. A. P. ; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf> Acesso em 2009.

WENDHAUSEN, P. A. P. Análises Térmicas. 2006. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf> Acesso em 2009.

WEN-TIEN, T.; CHIH-CHUNG, L.; CHING-WEI, Y. Analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 1-22. 2005.

ZHENG, D.; HANNA, M. A. Preparation and Properties of Methyl Esters of Beef Tallow. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 137-142, 1996.